

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Síntese de aditivos verdes para combustíveis

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Académico

Rebeca Fernandes Guedes de Oliveira e Silva



Departamento de Engenharia Química

Orientadores :

Doutora Viviana Manuela Tenedório Matos da Silva

Professor Doutor Alírio Egídio Rodrigues

Julho de 2009

Agradecimentos

Ao longo deste semestre, a Doutora Viviana Silva mostrou-se incansável na sua colaboração, essencial na elaboração deste projecto. Gostaria de agradecer a sua ajuda inesgotável, sendo sempre um grande apoio e proporcionando uma óptima dinâmica de trabalho.

Quero também agradecer ao Professor Doutor Alírio Rodrigues, pela oportunidade e meios disponibilizados na realização deste projecto.

Queria ainda deixar uma palavra de gratidão à Professora Doutora Madalena Dias, pelo apoio e interesse manifestados pela realização deste trabalho.

Agradeço também à Dânia pelo seu constante apoio e boa disposição que resultaram num óptimo ambiente de trabalho e cooperação.

Por último, gostaria de expressar a minha gratidão pelo apoio e orientação de todos aqueles que, tendo contribuído de forma indirecta no desenvolvimento do trabalho, se tornaram parte fundamental do mesmo.

Resumo

O uso de combustíveis verdes para a oxigenação do gasóleo possibilita a redução significativa de emissões, principalmente partículas sólidas, melhorando até o desempenho dos motores. Adicionalmente, com o uso das misturas oxigenadas de combustível é possível introduzir uma fracção renovável considerável nos combustíveis derivados do petróleo, como recomendado pela Directiva 2003/30/EC. Os acetais são reconhecidos como aditivos do gasóleo. De facto, o 1,1-dietoxietano (1,1-DEE), também conhecido como dietilacetal, apenas foi referido como um bom aditivo do gasóleo nos anos 1980 por Daimler Benz (Boennhoff e Obenaus, 1980) e só nos estudos mais recentes (Nord e Haupt, 2005; Frusteri et al., 2007) foi confirmado que o 1,1-DEE reduz drasticamente as emissões de partículas.

A síntese do 1,1-DEE envolve uma reacção limitada pelo equilíbrio químico, e a mistura quaternária resultante da reacção apresenta três azeótropos binários (etanol/água, etanol/acetal e acetal/água) e um azeótropo ternário (etanol/água/acetal), tornando a sua produção e comercialização altamente dependentes do consumo energético. Estas desvantagens levaram investigadores do LSRE a considerar o Reactor de Leito Móvel Simulado (SMBR), que combina reacção e separação através de adsorção numa única unidade, alcançando conversão completa dos reagentes e separação completa dos produtos (Silva e Rodrigues, 2005). Como resultado, e pela primeira vez, foi aplicada tecnologia de SMBR a um processo de acetalização (Rodrigues e Silva, 2005). Desta forma, é possível obter duas correntes de saída: (i) a corrente de extracto, composta por etanol e água; e (ii) a corrente de refinado, composta por etanol e acetal. O etanol deverá ser separado de cada uma das correntes e reciclado à unidade de SMBR. Uma vez que a destilação é a técnica de separação mais utilizada na indústria química; a recuperação de etanol de cada corrente por destilação dá origem a um azeótropo binário (considerando 100% de pureza em cada corrente, numa base sem etanol). Reduzindo o critério de pureza, a separação de cada corrente originará também um azeótropo ternário. Quebrar estes azeótropos seleccionando um solvente adequado implica custos adicionais. Assim, são essenciais estratégias alternativas para a viabilidade económica do processo.

Este trabalho apresenta uma metodologia para evitar a destilação azeotrópica e, assim, evitar o uso de solventes para quebrar os azeótropos e reduzir os custos associados à adição de um solvente. A metodologia proposta utiliza os Mapas de Curvas de Resíduo (RCM) para definir as regiões de destilação do sistema etanol/1,1-DEE/água e para definir um critério mínimo de pureza para cada corrente de saída do SMBR (refinado e extracto) que será destilada. Para além disso, os RCM irão permitir dimensionar o SMBR de acordo com baixos critérios de pureza de maneira a reduzir o consumo de dessorvente e, consequentemente, os custos de destilação. Adicionalmente, foi desenvolvida e implementada uma nova estratégia para otimizar o processo global: a eliminação da destilação azeotrópica, reciclando para o SMBR as misturas azeotrópicas etanol/água e etanol/acetal obtidos após a destilação das correntes de extracto e refinado, respectivamente.

Palavras Chave: aditivos verdes para gasóleo; 1,1-dietoxietano; dietilacetal; reactor de leito móvel simulado; mapa de curvas de resíduo.

Abstract

The use of green additives for diesel oxygenation offers the possibility of reducing emissions significantly, mainly Particle Matter (PM), improving even engines performance. Additionally, with the use of oxygenates fuel blends it is possible to introduce a considerable renewable fraction into the petroleum derived fuels, as recommended by the Directive 2003/30/EC. Acetals are recognized as diesel additives. In fact, 1,1-diethoxyethane (1,1-DEE), also known as diethylacetal, has only been reported as a good diesel additive in the 80's by Daimler Benz (Boennhoff and Obenaus, 1980), and just in the most recent studies (Nord and Haupt, 2005; Frusteri et al., 2007) it has been confirmed that 1,1-DEE reduces drastically particles emissions.

The synthesis of 1,1-DEE involves a chemical equilibrium limited reaction, and the reactive mixture exhibits three binary azeotropes (ethanol/water, ethanol/acetal and acetal/water) and one ternary azeotrope (ethanol/water/acetal), making its production and commercialization highly dependent on energy consumption. Those disadvantages led LSRE researchers to consider the Simulated Moving Bed Reactor (SMBR), which combines reaction and adsorption separation into a single unit, achieving complete reactants conversion and complete products separation (Silva and Rodrigues, 2005). As result, and for the first time, it was applied the SMBR technology for an acetalization process (Rodrigues and Silva, 2005). By this way, it is possible to obtain two outlet streams: (i) the extract stream comprising ethanol and water; and (ii) the raffinate stream comprising ethanol and acetal. Ethanol should be separated from each stream and recycled back to SMBR unit. Since distillation is the most widely used separation process in the chemical industry; the recovery of ethanol from each stream by distillation leads to a binary azeotrope (considering 100% purity of each stream in a base without ethanol). Reducing the purity criteria, the separation of each stream will also lead a ternary azeotrope. To break these azeotropes by selecting a proper entrainer is costly. Therefore, alternative strategies are essential for the economic viability of the process.

This work presents a methodology to avoid azeotropic distillation, and therefore avoiding the use of solvents to break the azeotropes and reducing the associated solvent distillation costs. The proposed methodology uses residue curve map (RCM) for defining the distillation regions for the system ethanol/1,1-DEE/water: the presence of azeotropes divides the composition space into distillation regions separated by the distillation boundary such that the residue curves in each region go in different directions, leading to different bottom products. Therefore, since the feed composition for each distillation column is the outlet raffinate/extract composition of the SMBR, the purity requirement will be crucial to minimize the distillation cost, as well as the desorbent consumption. Thus, the RCM will enable to define the raffinate and extract purities that will be used to optimize the overall process, by reducing the purity requirements and consequently the desorbent consumption. Moreover, a new strategy was developed and implemented: in each distillation column it is obtained a stream of pure product (acetal from raffinate and water from extract) and one azeotropic mixture that is recycled back to the SMBR, eliminating the azeotropic distillation.

Keywords: green diesel additives; 1,1-diethoxyetano; diethylacetal; simulated moving bed reactor; residue curve map.

Índice

Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas	x
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto	1
1.2 Contributos do Trabalho.....	3
1.3 Organização da Tese	4
2 Estado da Arte	5
2.1 Dietilacetato: um promissor <i>green diesel additive</i>	5
2.2 Dietilacetato: processo de produção	5
2.3 Intensificação do processo	6
2.3.1 Destilação reactiva (DR).....	6
2.3.2 Membrana catalítica	7
2.3.3 Reactor de Leito Móvel Simulado	8
2.4 Purificação do dietilacetato e recuperação do etanol.....	8
2.4.1 Separação associando pervaporação/destilação.....	10
2.4.2 Destilação azeotrópica (heterogénea)	11
2.4.3 Reciclo dos azeótropos à unidade SMBR, por destilação convencional	11
2.5 Simulação do processo	12
2.6 Métodos <i>Shortcut</i> para destilação	13
2.6.1 Mapas de Curvas de Resíduo	13
2.6.2 Mapas de linhas de destilação	14
3 Dados e fundamentos termodinâmicos.....	16
3.1 Parte Experimental	16
3.1.1 Equilíbrio líquido-líquido	16
3.1.2 Equilíbrio líquido-vapor	17
3.2 Modelização e Simulação	20
3.2.1 Modelos termodinâmicos.....	20
3.2.2 Dados de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido	20
3.2.3 Mapas de curvas de resíduo	22
3.2.4 Selecção do modelo termodinâmico	24
4 Simulação das colunas de destilação.....	28
4.1 Coluna de destilação do extracto	29
4.1.1 Destilação binária: Etanol/água	29
4.1.2 Destilação ternária: Etanol/água/acetato	34
4.2 Coluna de Refinado	36

4.2.1	Destilação binária: Etanol/acetato	36
4.2.2	Destilação ternária: Etanol/ acetato/água.....	39
5	Avaliação económica.....	42
5.1	Modelo de avaliação de custos	43
5.1.1	Custos de capital	43
5.1.2	Custos de operação	44
5.1.3	Custo total anual	44
5.2	Análise de Custos	44
5.2.1	Coluna de destilação do extracto.....	45
5.2.2	Coluna de destilação do refinado	47
6	Conclusões.....	50
7	Avaliação do trabalho realizado.....	52
7.1	Objectivos Realizados.....	52
7.2	Outros Trabalhos Realizados	52
7.3	Limitações e Trabalho Futuro	52
7.4	Apreciação final	53
8	Referências.....	54
Anexo 1	Resultados de equilíbrio líquido-líquido.....	57
Anexo 2	Resultados de equilíbrio líquido-vapor.....	62
Anexo 3	Resultados de simulação das colunas de destilação.....	76
	Coluna de Extracto	76
	Etanol/Água	76
	Etanol/Água/Acetato	80
	Influência do caudal e da composição da alimentação	80
	Coluna de Refinado	82
	Etanol/Acetato	82
	Etanol/ Acetato Água.....	85
Anexo 4	Dimensionamento dos equipamentos e cálculo de utilidades	90
Anexo 5	Modelo de simulação aproximado (DSTWU)	92
Anexo 6	Modelo de simulação rigoroso (RadFrac)	93
Anexo 7	Método de contribuição de grupos UNIFAC.....	94

Notação e Glossário

Lista de Siglas

1,1-DEE	1,1-dietoxietano
RCM	Mapas de Curvas de resíduo
SMBR	Reactor de Leito Móvel Simulado
DR	Destilação Reactiva
PV	Pervaporação
E	Etanol
W	Água
A	Acetal
EW	Mistura etanol/água
EWA	Mistura de etanol/água com percentagem residual de acetal
EA	Mistura etanol/acetal
WA	Mistura água/acetal
EAW	Mistura etanol/acetal/água
ELL	Equilíbrio líquido-líquido
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
RC	Curvas de resíduo
DL	Linhas de destilação

Índice de Figuras

Figura 1 - Sequência das etapas de desenvolvimento de um processo.....	3
Figura 2 - Processo de obtenção do acetato de metilo pela via (a) inicial e (b) otimizado por DR.....	7
Figura 3 - Redução dos graus de liberdade num processo híbrido de reacção/separação por membranas: a) reactor com membrana acoplada; b) membrana e catalisador na mesma unidade; c) membrana catalítica.....	7
Figura 4 - Princípios de operação do SMBR.....	8
Figura 5 - Sucessão de etapas de optimização de um processo de destilação de misturas não ideais.....	9
Figura 6 - Exemplo de um sistema híbrido destilação(A)/membrana(B) e respectiva região de composição, que evidencia a “quebra” do ponto azeotrópico.....	10
Figura 7 - Unidade de SMBR e possibilidades de separação das correntes de extracto (X) e refinado (R).....	12
Figura 8 - Sucessão das etapas de simulação computacional do processo de destilação, tendo em vista a sua optimização e integração.....	13
Figura 9 - RCM para o sistema acetal/etanol/água e correspondentes diagramas binários, de acordo com o método UNIFAC, a 1 atm.....	14
Figura 10 - RCM do sistema etanol/acetato/água com a região de imiscibilidade LL, de acordo com o método UNIFAC, a 1 atm.....	15
Figura 11 - Solução de AEW, na qual é possível distinguir as duas fases: a) com destaque para a fronteira de imiscibilidade; b) através da formação de uma emulsão.....	16
Figura 12 - Resultados obtidos (composições molares) para o sistema EWA, a 20°C e à pressão atmosférica, para a determinação da região de imiscibilidade LL	17
Figura 13 - Esquema da unidade destilação (1) e ilustração dos procedimentos experimentais: recolha (2), filtração (3) e acondicionamento (4) de amostras; análise (5) e quantificação (6) por cromatografia gasosa.....	18
Figura 14 - Composições experimentais relativas à determinação das curvas de resíduo, para o sistema EWA, e sentido de aumento de tempo, para o caso das destilações de composição binária, EA e EW.....	19
Figura 15 - Composições experimentais relativas à determinação das curvas de resíduo, para o sistema EWA, com destaque para a possível região de localização dos azeótropos binários EA, EA e do azeótropo EWA; fronteira de destilação prevista, tendo em conta as curvas de resíduo obtidas.....	20
Figura 16 - RCM para o sistema EWA, a 1 atm, de acordo com o método UNIFAC, onde podem observar-se a região de imiscibilidade VLL, as temperaturas e composições dos pontos fixos.....	23
Figura 17 - RCM para o sistema EWA, a 1 atm, de acordo com o método UNIFAC DMD, onde podem observar-se a região de imiscibilidade VLL, as temperaturas e composições dos pontos fixos.	24
Figura 18 - RCM para o sistema EWA, a 1 atm, de acordo com o método NRTL, onde podem observar-se as temperaturas e composições dos pontos fixos.	24
Figura 19 - RCM para o sistema EWA, a 1 atm, de acordo com o método Wilson, onde podem observar-se as temperaturas e composições dos pontos fixos.	25

Figura 20- Representação dos pontos experimentais nos RCM do sistema etanol/acetal/água, calculados pelo modelo UNIFAC, de acordo com diferentes bases de dados: a) UNIFAC-LL; b) UNIFAC-DMD; c) UNIFAC (região LL); e) UNIFAC (região VLL).....	26
Figura 21- Representação das RCM experimentais do sistema etanol/acetal/água nos diagramas ternários com as fronteiras de destilação calculadas por diferentes modelos: a) UNIFAC; b) UNIFAC DMD; c) NRTL e d) Wilson	27
Figura 22- Coluna de destilação	29
Figura 23- Método de McCabe-Thiele para a determinação: (a) do número mínimo de andares de equilíbrio, em condição de refluxo total (b) e da razão mínima de refluxo, para um número de andares infinito.....	30
Figura 24- Variação dos custos de operação e de capital com a razão de refluxo e localização do valor óptimo de razão de refluxo que minimiza os custos totais	30
Figura 25- Diagramas de fases isobáricos para a mistura de etanol (E) e água (W) a 1 atm: (a) diagrama temperatura-composição; (b) diagrama composição-composição, com a representação do ponto azeotrópico.....	31
Figura 26- Resultados obtidos com o simulador Aspen Plus®, para o caso EWs, à pressão de 1 atm, recorrendo ao método UNIFAC.	31
Figura 27- Diagrama binário de composição-composição para sistema EW, de acordo com o modelo UNIFAC, a diferentes pressões, em atm.....	32
Figura 28- Associação de um permutador de calor à coluna de destilação, no simulador Aspen Plus®	33
Figura 29- Resultados obtidos com o simulador Aspen Plus®, para o caso EW _r , à pressão de 1 atm, recorrendo ao método UNIFAC: (a) características da coluna e (b) perfil de composições molares de E/W em função do número de andares, N.....	34
Figura 30- Variação da razão de refluxo em função do andar de alimentação, para uma coluna com 57 andares teóricos.....	34
Figura 31- Resultados obtidos com o simulador Aspen Plus®, para o caso EW _{Ar} , à pressão de 1 atm, recorrendo ao método UNIFAC: (a) características da coluna e (b) perfil de composições molares de E/W/A em função do número de andares, N.....	35
Figura 32- RCM, determinado pelo método UNIFAC a 1 atm, e perfil de composições molares da fase líquida do sistema EWA, ao longo da coluna, para as condições de EW _{Ar}	35
Figura 33- RCM determinados a diferentes condições de pressão, para o sistema EWA: a) modelo UNIFAC, a 1atm; b) modelo UNIFAC, a 0,3 atm.....	36
Figura 34- RCM determinados a diferentes condições de pressão, para o sistema EWA: a) modelo UNIFAC, a 1atm; b) modelo UNIFAC, a 3 atm.	37
Figura 35- Diagramas de fases isobáricos para a mistura de etanol (E) e acetal (A) a 1 atm: (a) diagrama temperatura-composição; (b) diagrama composição-composição, com a representação do ponto azeotrópico.	37
Figura 36- Resultados obtidos com o simulador Aspen Plus®, para o caso EAs, à pressão de 1 atm, recorrendo ao método UNIFAC.	38

Figura 37- Diagrama binário de composição-composição para sistema EA, de acordo com o modelo UNIFAC, a diferentes pressões, em atm.	39
Figura 38- Resultados obtidos com o simulador Aspen Plus®, para o caso EAr , à pressão de 1 atm, recorrendo ao método UNIFAC: (a) características da coluna e (b) perfil de composições molares de E/A em função do número de andares, N.....	40
Figura 39- Resultados obtidos com o simulador Aspen Plus®, para o caso EAWs , à pressão de 1 atm, recorrendo ao método UNIFAC.	40
Figura 40- Resultados obtidos com o simulador Aspen Plus®, para o caso EAWr , à pressão de 1 atm, recorrendo ao método UNIFAC: (a) características da coluna e (b) perfil de composições molares de E/W/A em função do número de andares, N.	42
Figura 41- RCM, determinado pelo método UNIFAC a 1 atm, e perfil de composições molares da fase líquida do sistema EAW, ao longo da coluna, para as condições de EWAR.....	42
Figura 42- Etapas do processo de optimização das colunas de destilação.....	44
Figura 43- RCM do sistema etanol/acetato/água, de acordo com o método UNIFAC, a 1 atm, com as duas regiões de interesse para avaliação dos custos de destilação (a) região de composições de extracto; b) região de composições de refinado.....	47
Figura 44- Custos total anual para diferentes composições de alimentação etanol/acetato/água, avaliados a diferentes caudais: (a) custos de capital; (b) custos de operação.....	48
Figura 45- Custos por quantidade de água obtida, de acordo com diferentes composições de alimentação etanol/acetato/água, avaliados a diferentes caudais: (a) custos de capital; (b) custos de operação.....	47
Figura 46- Custos de capital e custos de operação anuais, para diferentes composições etanol/acetato/água.....	49
Figura 47- Custos de capital e custos de operação, para diferentes composições etanol/acetato/água, avaliados por mol de produto obtido.....	49
Figura 48- Custos anuais, de acordo com diferentes composições de alimentação etanol/acetato/água, avaliados a diferentes caudais: (a) custos de capital; (b) custos de operação.....	50
Figura 49- Custos por quantidade de água obtida, de acordo com diferentes composições de alimentação etanol/acetato/água, avaliados a diferentes caudais: (a) custos de capital; (b) custos de operação.....	51
Figura 50- Custos de capital e custos de operação anuais, para diferentes composições etanol/acetato/água.....	51
Figura 51- Custos de capital e custos de operação, para diferentes composições etanol/acetato/água, avaliados por mol de produto obtido.....	52

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Composições molares das amostras preparadas inicialmente (soluções iniciais) e das soluções na fronteira de miscibilidade LL do sistema EWA, a 20°C e à pressão atmosférica.....	17
Tabela 2 - Temperaturas de ebulição dos compostos puros.....	22
Tabela 3 - Composições molares e temperaturas de ebulição dos azeótropos	24
Tabela 4 - Efeito da variação da recuperação de etanol no número de andares e razão de refluxo da coluna de destilação.....	35
Tabela 5 - Número de andares e composições das correntes de extracto e refinado, para diferentes pressões de operação da coluna.....	35
Tabela 6 - Resultados obtidos com o simulador Aspen Plus®, para diferentes temperaturas de alimentação, recorrendo ao método UNIFAC, com destaque para os consumos energéticos, em MW.....	36
Tabela 7 - Número de andares e composições das correntes de extracto e refinado, para diferentes pressões de operação da coluna.....	37
Tabela 8 - Resultados obtidos com o simulador Aspen Plus®, para diferentes composições de alimentação, recorrendo ao método UNIFAC.....	39
Tabela 9 - Efeito da variação da recuperação de etanol no número de andares e razão de refluxo da coluna de destilação.....	41
Tabela 10 - Número de andares e composições das correntes de extracto e refinado, para diferentes pressões de operação da coluna.....	42
Tabela 11 - Resultados obtidos com o simulador Aspen Plus®, para diferentes temperaturas de alimentação, recorrendo ao método UNIFAC, com destaque para os consumos energéticos, em MW.....	42
Tabela 12 - Número de andares e composições das correntes de extracto e refinado, para diferentes pressões de operação da coluna.....	44
Tabela 13 - Custos relativos ao vapor de baixa pressão e à água de refrigeração.....	48

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

Questões ambientais, motivadas por outras de carácter político-económico, estão na origem do crescente interesse por fontes de energia que possibilitem a redução de emissões poluentes. Por outras palavras, a Europa enfrenta um desafio energético em termos de aprovisionamento futuro, num contexto macroeconómico de escalada da procura energética global, ao qual se associam os problemas de alterações climáticas. No caso da poluição atmosférica, originada pelas emissões de gases com efeito de estufa (GEE), promover a expansão de formas sustentáveis de energia (como os **biocombustíveis**) aliada à sua utilização racional (**eficiência energética**), constitui a ferramenta essencial de redução do impacto ambiental.

O termo **biocombustível** diz respeito a combustíveis (sólidos, líquidos ou gasosos) produzidos predominantemente a partir de biomassa e que conferem, aos sistemas a que são aplicados, possibilidades de desenvolvimento regional sustentável, de uma estrutura social e agrícola, entre outras. O uso de biocombustíveis no sector dos transportes rodoviários, o maior consumidor de combustíveis de petróleo, faz sentido num contexto de redução do consumo deste combustível fóssil, bem como da diminuição das emissões de GEE (Directivas 2003/30 EC, 2003/96 EC; Worldwatch Intitute, “Biofuels for transport”, 2007). De acordo com dados da Agência Europeia do Ambiente (AEA), os GEE aumentaram em **26%**, entre 1990 e 2006 (UE-15), **ou seja 180 milhões de toneladas**, não incluindo o sector da aviação e dos transportes marítimos. Assim, a Comissão Europeia planeia, até 2020, a substituição progressiva de 20% dos combustíveis fósseis convencionais, estando prevista a incorporação de um mínimo de 10% de biocombustíveis (desde que certificados como sustentáveis) no combustível dos transportes rodoviários (gasolina e gasóleo). A estratégia da União Europeia incentiva à produção de biocombustíveis de 2ª geração (usando culturas energéticas não alimentares), procurando culturas sustentáveis por via de utilização de terrenos não cultivados que não sirvam para o mercado alimentar e que possam potenciar o desenvolvimento de Países Subdesenvolvidos (Sec(2006) 142, “An EU Strategy for Biofuels” and Sec(2005) 1573, “Biomass Action Plan”).

A solução viável para cumprir as directivas governamentais impostas passa, claramente, pelo investimento em misturas compostas por combustíveis de origem fóssil e também, por combustíveis com origem em biocomponentes. Tal acontece uma vez que os motores mais comuns, que equipam os veículos em circulação, não estão preparados para operar apenas com combustíveis renováveis, sem sofrerem significativas alterações (Hull et al., 2006; Ribeiro et al., 2007). Este cenário tem vindo a traduzir-se num acentuado aumento da tecnologia de motores, assistindo-se a um número crescente de programas de investigação centrados nas temáticas de recursos renováveis e desenvolvimento sustentável, neste sector (Hansen et al., 2005; Nord e Haupt, 2005; Hull et al., 2006; Demirbas, 2007; Frusteri et al., 2007; Ren et al., 2008).

Os **bioaditivos** (aditivos verdes de combustíveis) são combustíveis alternativos, constituídos normalmente por compostos oxigenados (Sec(2006) 142 e Sec(2005) 1573), produzidos a partir de biomassa e que permitem melhorar as propriedades de combustão, com vista à diminuição do consumo de combustível e redução das emissões poluentes. **Nas gasolinas**, a necessidade de eliminação dos então usados aditivos à base de chumbo (tetra-etil-chumbo) e crescente procura de gasolina com maior índice de octanas, como consequência do desenvolvimento de motores automóveis cada vez mais eficientes, levou à incorporação de aditivos oxigenados na gasolina: geralmente álcoois ou éteres. Os éteres - metil terc-butil éter (MTBE), etil terc-butil éter (ETBE), terc-amil metil éter (TAME) e terc-amil etil éter (TAEE) – dominam o mercado de aditivos, sendo o MTBE o mais usado em todo o mundo. Actualmente, estes aditivos podem ser produzidos

a partir do biometanol e bioetanol sendo designados de bioéteres, pelo que são também considerados de biocombustíveis (Sec(2006) 142 e Sec(2005) 1573; EFOA “European Fuel Oxygenates Association”). Contudo, estes aditivos não são aplicados a gasóleo, tendo-se desenvolvido outros compostos oxigenados, como por exemplo os acetais, que são reconhecidos como aditivos diesel.

No caso dos motores a **gasóleo**, o rendimento obtido é notoriamente superior a outro a gasolina, tanto do ponto de vista económico como da perspectiva da eficiência da combustão; porém também é com estes motores que se registam os maiores níveis de emissões nocivas (Ribeiro et al., 2007). Como tem sido comprovado por numerosos estudos, os aditivos oxigenados permitem a redução da emissão de partículas sólidas, também quando associados ao gasóleo, bom como de NO_x, mesmo nos motores habituais dos veículos de transporte, sem que estes sejam alvo de intensas modificações, ao mesmo tempo que se verifica um aumento da eficiência (McCormick et al., 1997; Zannis e Hountalas, 2004; Ribeiro et al., 2007; Ren et al., 2008). Os resultados obtidos, relativamente à quantidade de partículas emitidas, variam dependendo do composto oxigenado adicionado, estando em jogo variáveis como a percentagem de oxigénio, a estrutura molecular ou o ponto de ebulição do aditivo (Delfort et al., 2002). De qualquer forma, as misturas oxigenadas de combustível possibilitam a introdução de uma fracção renovável aos derivados do petróleo, como pretendido com a directiva europeia anteriormente mencionada.

De facto, o **1,1-dietoxietano** (1,1-DEE), também conhecido como dietilacetal ou simplesmente de acetal, foi apenas registado como um bom aditivo nos anos 1980 por Daimler Benz (Boennhoff e Obenaus, 1980), e apenas nos estudos mais recentes (Nord e Haupt, 2005; Frusteri et al., 2007) foi confirmado que o 1,1-DEE reduz drasticamente as emissões de partículas sólidas.

A síntese do acetal envolve uma reacção limitada pelo equilíbrio químico, cuja mistura reaccional apresenta três azeótropos binários (etanol/água, etanol/acetal e acetal/água) e um azeótropo ternário (etanol/água/acetal), tornando a sua produção e comercialização altamente dependentes do consumo de energia.

Estas desvantagens levaram os investigadores do Laboratório Associado LSRE a considerarem novos processos que combinassem a reacção e separação numa só unidade, com o propósito de atingir completa conversão dos reagentes e completa separação dos produtos, com vista à redução de custos subsequentes (Silva e Rodrigues, 2005). Consequentemente, e pela primeira vez, foi aplicado a tecnologia de Reactor de Leito Móvel Simulado (SMBR) a um processo de acetalização. Desta forma, é possível obter duas correntes de saída: (i) a corrente de extracto, contendo etanol e água; (ii) a corrente de refinado, contendo etanol e acetal. O etanol deverá ser separado de cada corrente e reciclado à unidade de SMBR. Uma vez que a destilação é o processo de separação mais utilizado na indústria química, a recuperação de etanol de cada corrente por destilação conduz a azeótropos binários (considerando 100% de pureza em cada corrente, numa base sem etanol). Reduzindo o critério de pureza, a separação de cada corrente envolve adicionalmente um azeótropo ternário. Quebrar estes azeótropos através de um solvente adequado acarreta custos adicionais, sendo essenciais estratégias alternativas para o aumento da eficiência energética e que, consequentemente, garantam a viabilidade económica do processo.

Os custos de energia representam uma fracção significativa dos custos de produção do sector químico europeu (até 60%), pelo que são um factor crítico de competitividade num contexto de globalização. O consumo energético por unidade de produto decresceu cerca de 40% na EU 15's, no período 1990-2004, permitindo não só uma vantagem económica como também ambiental, por via da redução significativa de emissões de GEE, segundo dados da Cefic - European Chemical Industry Council. Como tal, a optimização de processos com vista à **eficiência energética** é de extrema importância para a indústria química.

A **gestão e a integração energética** têm que ser visíveis nas sucessivas etapas de desenvolvimento de um processo químico, ilustradas na Figura 1, nas quais os sistemas de reacção e separação ocupam posições de relevo. A eficiência energética, numa perspectiva transversal de optimização de processos com elevados consumos energéticos, contempla não só a redução energética, como também a maximização da produtividade atómica e redução do consumo de água nos processos de "Reacções e Separações Industriais".

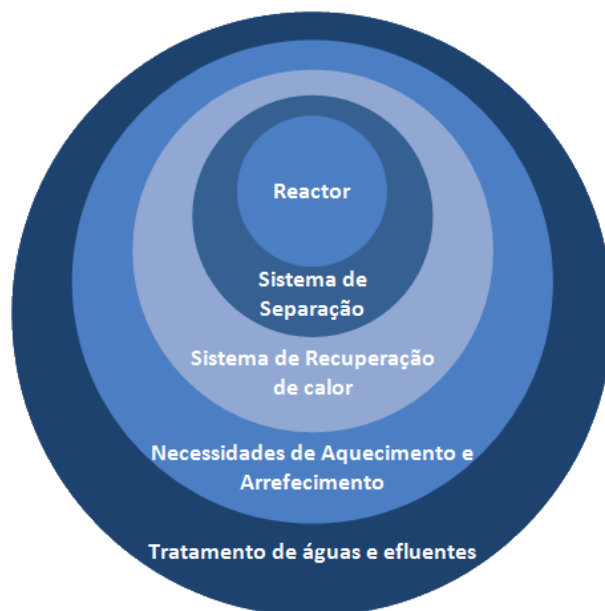


Figura 1 – Sequência das etapas de desenvolvimento de um processo.

1.2 Contributos do Trabalho

Este trabalho apresenta uma metodologia que pretende evitar os processos de destilação azeotrópica, que envolvem normalmente o uso de solventes para quebrar os azeótropos, com vista à redução de custos associados à separação e reutilização dos solventes.

A chave para processos energética e economicamente eficientes, sem esquecer a já abordada temática ambiental, está na escolha da reacção química e da sua integração com as posteriores etapas do processo. No caso do processo de produção do acetal, todos estes factores ocupam lugar de destaque, e apesar de o processo já ter sido laureado com o 1º prémio *IChemE's ABB Global Consulting Award for Sustainable Technology 2008*, pretende-se neste trabalho desenvolver novas metodologias para a redução de consumos de energia, optimizando o processo integrado pelo reactor SMBR e subsequentes unidades de destilação. Assim, propõe-se as seguintes soluções:

- 1) Operação do SMBR com baixos critérios de pureza, reduzindo consumo de dessorvente para uma mesma produtividade, o que implicará menores custos (fixos e variáveis) associados às unidades de destilação, por redução dos caudais de refinado e extracto que serão destilados para purificação do acetal e remoção de água com recuperação simultânea do etanol sob a forma de misturas azeotrópicas;
- 2) Reintrodução ao SMBR das misturas azeotrópicas (etanol contendo água e/ou acetal) provenientes da destilação, eliminando custos de separação.

A metodologia proposta usa os Mapas de Curvas de Resíduo (RCM) para definir as regiões de destilação para o sistema etanol/1,1-DEE/água, que permitiram definir os critérios de pureza das correntes de extracto/refinado do SMBR (uma vez que a composição da alimentação de cada coluna de destilação é a

corrente de extracto/refinado do SMBR). A operação do SMBR com baixos critérios de pureza será crucial para minimizar o consumo de dessorvente, bem como os custos da destilação. Adicionalmente, e tirando partido de a tecnologia SMBR deslocar o equilíbrio de reacção por remoção local dos produtos, será implementada uma nova estratégia de realimentação ao SMBR do etanol sob a forma de misturas azeotrópicas/ternárias, eliminando a destilação azeotrópica para purificação do etanol.

Para implementar as metodologias propostas, utilizaram-se desde métodos de *shortcut* até modelos rigorosos das colunas de destilação e desenvolveram-se métodos preliminares de avaliação económica das unidades de destilação para o processo de recuperação de etanol e purificação do acetal.

1.3 Organização da Tese

Este trabalho encontra-se dividido em seis capítulos, sendo o primeiro o de Introdução que inclui uma abordagem da temática abordada, com definição dos principais objectivos. A segunda parte, o Estado da Arte, é composta pela revisão bibliográfica sobre o estado actual dos temas abordados.

A descrição e discussão dos resultados obtidos para a determinação do modelo termodinâmico encontram-se na terceira parte do trabalho, o capítulo de Dados e Fundamentos Termodinâmicos.

No capítulo 4, foram discutidos os resultados das simulações computacionais e no capítulo 5 a respectiva análise económica.

A parte final do trabalho é constituída pelos capítulos de Conclusões e Avaliação do trabalho realizado, referindo-se as principais indicações de trabalho futuro.

2 Estado da Arte

2.1 Dietilacetal: um promissor *green diesel additive*

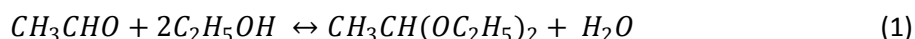
O dietilacetal apresenta características que o adequam como aditivo oxigenado de gasóleo, tornando-o também competitivo com outros aditivos de destaque no mercado (por exemplo, o MTBE): é miscível com o gasóleo, apresenta características apropriadas em termos de viscosidade e temperatura de auto ignição, tem uma elevada proporção O/C e pode ser sintetizado a partir de recursos renováveis, como o bioetanol.

Daimler Benz (1980) propôs a oxidação parcial do dietilacetal com água oxigenada, à temperatura ambiente, como forma de melhorar o seu desempenho, aumentando significativamente o seu índice de cetanos, já que este valor não é muito adequado neste acetal. No entanto, quando adicionado ao gasóleo, este índice aumenta, sendo potenciada a combustão das misturas resultantes (Boennhoff e Obenaus, 1980; Gomez et al., 2001; Laborde, 2003). O mesmo acontece com a capacidade de combustão do acetal que, apesar de ser menor do que a do gasóleo, quando misturado com este promove o seu poder de combustão.

O acetal actua nas emissões de partículas, provocando reduções, quer na sua quantidade, quer no seu tamanho; permite também reduzir as emissões de NO_x, bem como de CO₂. De facto (Nord e Haupt, 2005) indicam reduções de 34,6% na massa das partículas nocivas e de 23% no número de partículas emitidas; relativamente às emissões de NO_x, os mesmos autores obtiveram uma redução de 3,2% nestas emissões. Podendo também ser obtido a partir de bioetanol, o dietilacetal permitiu reduções de 6,4% nas emissões de CO₂, em nos casos em que o acetal tinha origem na biomassa. Foi determinado por (Frusteri et al., 2007) que o acetal, para além de não comprometer o comportamento de combustão do motor, possibilita a redução dos fumos de exaustão até 48%. É, evidente, então o papel desempenhado pelo acetal na redução das emissões poluentes dos motores a gasóleo.

2.2 Dietilacetal: processo de produção

O dietilacetal é obtido a partir da reacção reversível em fase líquida, catalisada em meio ácido, entre o acetaldeído e o etanol:



Esta é a via reaccional predominante nos processos de produção de acetal, podendo também utilizar-se, em vez de acetaldeído, éter vinílico, acetileno ou etileno. Tradicionalmente, o acetal é produzido por um processo economicamente pouco rentável, que é o da catálise homogénea, sendo utilizados ácidos minerais ou carboxílicos como catalisadores. Contudo, o uso de catalisadores homogéneos apresenta a desvantagem destes terem que ser neutralizados após a reacção e separados dos produtos; o uso de catalisadores heterogéneos, como as resinas ácidas de permuta iónica ou zeólitos, permite ultrapassar este obstáculo, já que podem ser facilmente separados, e torna o processo mais “limpo” e selectivo, já que podem ser reutilizados. Uma vez que o processo de produção integra reacção e separação numa única unidade SMBR, as resinas ácidas são indicadas, neste caso, uma vez que desempenham o papel de catalisador ao mesmo tempo que funcionam como adsorventes. A catálise ácida do acetal dá-se por intermédio da resina sulfónica de permuta iónica (Amberlyst 15), na gama de temperaturas 288-343K, a 0,6 Mpa.

O interesse por novos métodos de produção de dietilacetil foi renovado com a descoberta das suas potencialidades como aditivo de combustíveis, desenvolvendo-se novos métodos de produção contínua (em detrimento dos descontínuos).

2.3 Intensificação do processo

A evolução no meio industrial, no que diz respeito à diminuição dos custos de produção, das dimensões de equipamento, do consumo de energia e de resíduos produzidos, paralelamente ao aumento dos fluxos de informação e de flexibilidade do processo, resulta da constante procura por equipamento inovador e novos métodos de desenvolvimento de tecnologias (Drioli, 2003). Este desenvolvimento é visível no processo de obtenção de acetil, na medida em que foram avaliados diversos processos de potenciar a obtenção do acetil, nomeadamente de reacção associada à separação.

Para obter um rendimento aceitável de produção de acetil, o equilíbrio da reacção tem que ser deslocado no sentido directo, o que pode ser alcançado de formas diversas: através do uso de um dos reagentes em excesso (o etanol), mas tornaria necessária a sua eliminação numa fase seguinte do processo; poderia eliminar-se a água por destilação azeotrópica, implicando o uso de um solvente; ou os produtos da reacção poderiam ser removidos do meio reaccional através de separações reactivas, como são a destilação reactiva, o SMBR ou as membranas catalíticas de pervaporação.

As separações reactivas, ao combinarem dois processos numa única unidade, aumentam a selectividade do produto desejado e reduzem os custos associados à etapa de separação.

2.3.1 Destilação reactiva (DR)

Também conhecido como destilação catalítica, em alguns casos, o processo abordado não é recente, tendo sido alvo de um crescente número de publicações, desde a década de 1970, tendo-se registado maior interesse a partir dos anos 1990. A DR é uma alternativa que permite evitar ou eliminar separações complexas de misturas não ideais, contendo azeótropos (Doherty e Malone, 2001; Chiang et al., 2002).

A DR engloba, simultaneamente, os processos de reacção e destilação numa coluna a operar em contracorrente (Stichlmair e Frey, 1999). Ao contrário das unidades sequenciais, esta integração de síntese química e separação por destilação faz parte das diversas abordagens de intensificação de processo, que conduzem a sistemas de elevada eficiência. Necessidades de energia inferiores para os condensadores e reebulidores e menores quantidades de solvente utilizadas justificam a referida eficiência, ao mesmo tempo que representam algumas das características da “engenharia verde”. Também de salientar, a possibilidade de obter maiores selectividade e conversão da reacção, o reduzido investimento inicial e custos de operação mais baixos (Malone et al., 2003; Guo et al., 2004).

Se a DR é capaz de, por um lado, ultrapassar os obstáculos da destilação não reactiva como os azeótropos e as fronteiras de destilação, também pode, por outro lado, acrescentar novas barreiras, tais como azeótropos reactivos e fronteiras de destilação reactivos (Stichlmair e Frey, 1999).

O processo de produção do acetato de metilo, por DR, é um exemplo recorrente (Taylor e Krishna, 2000; Doherty e Malone, 2001; Malone et al., 2003) quando o objectivo é ilustrar as vantagens deste tipo de destilação. Apenas uma unidade de DR foi suficiente para substituir onze equipamentos industriais envolvidos no processo de produção do acetato de metilo, entre os quais um reactor, nove colunas de destilação e uma unidade de membranas, como pode observar-se na Figura 2.

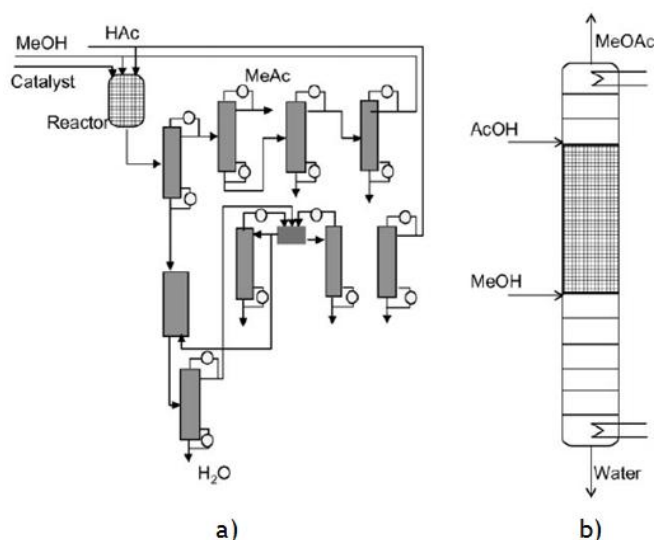


Figura 2 – Processo de obtenção do acetato de metilo pela via (a) inicial e (b) otimizado por DR (Taylor e Krishna, 2000).

de dietilacetato, as restrições à aplicação desta tecnologia estão relacionadas com o facto de ambos os produtos apresentarem pontos de ebulição próximos o que não permite a sua separação pela DR convencional.

2.3.2 Membrana catalítica

Partindo de um qualquer arranjo sequencial, em direcção a outro que combina reacção e separação, o número de graus de liberdade diminui, como pretende explicitar-se na Figura 3, para o caso de uma membrana catalítica.

Para a reacção reversível, $A + B \leftrightarrow C + D$, a situação evolutiva da Figura 3 corresponde a uma diminuição dos custos de investimento, uma vez que se verifica a redução do equipamento necessário. Também se observa uma progressiva sobreposição das variáveis de operação, como o tempo de residência, as condições de pressão e temperatura ou a área da membrana, entre outras, já que a membrana actua como catalisador da reacção química e agente de separação.

No estudo de Schembecker e Tlatlik (2003), a membrana catalítica é aplicada numa situação de mistura azeotrópica, numa tentativa de evitar a separação do azeótropo, obtendo-se custos de operação drasticamente inferiores, mas custos de investimento muito superiores, tendo como comparação processos convencionais que obrigam à quebra do azeótropo. Neste caso, apesar de ser um processo utilizado na produção de compostos que envolvem misturas azeotrópicas não é uma alternativa viável para o dietilacetato. Tal deve-se ao facto de as membranas normalmente utilizadas para

Foi também verificado para produção de acetato de amilo que envolve uma mistura azeotrópica quaternária, que a DR é quatro vezes mais eficiente do que um reator acoplado a uma coluna de destilação (Chiang et al., 2002). O processo de DR acarreta também desvantagens, podendo haver situações nas quais não é exequível. Existem determinadas condições que desadequam determinado sistema da DR como, por exemplo, se as condições de temperatura da reacção e as do equilíbrio de fases forem muito afastadas (Doherty e Malone, 2001; Schembecker e Tlatlik 2003; Gadewar et al., 2004).

A DR tem sido aplicada na produção de acetais (Malone et al., 2003), mas no caso da produção

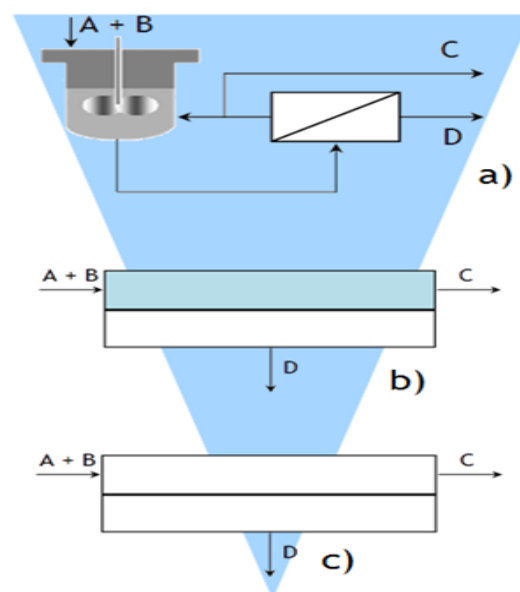


Figura 3 – Redução dos graus de liberdade num processo híbrido de reacção/separação por membranas: a) reator com membrana acoplada; b) membrana e catalisador na mesma unidade; c) membrana catalítica. Adaptado de (Schembecker e Tlatlik, 2003).

remoção da água de etanol, apesar de alto fluxo e selectivas para a água, apresentam também alguma permeabilidade para o etanol. Isto por si, não é um problema, não fosse o acetaldeído, que tem uma pressão de vapor muito baixa, ser completamente removido para o permeado em vez de se converter em acetal no lado do retido.

2.3.3 Reactor de Leito Móvel Simulado

Numa unidade de SMBR é aplicado o princípio de um reactor cromatográfico de leito fixo, estimulando-se a produtividade e diminuindo-se o consumo de solventes. Há diversas aplicações da tecnologia de SMBR em fase líquida, sendo a esterificação do ácido acético, a síntese do acetato de etilo, a esterificação do ácido acético com metanol e a síntese de MTBE, alguns exemplos de reacções reversíveis catalisadas por resinas de permuta iónica (Silva e Rodrigues, 2005).

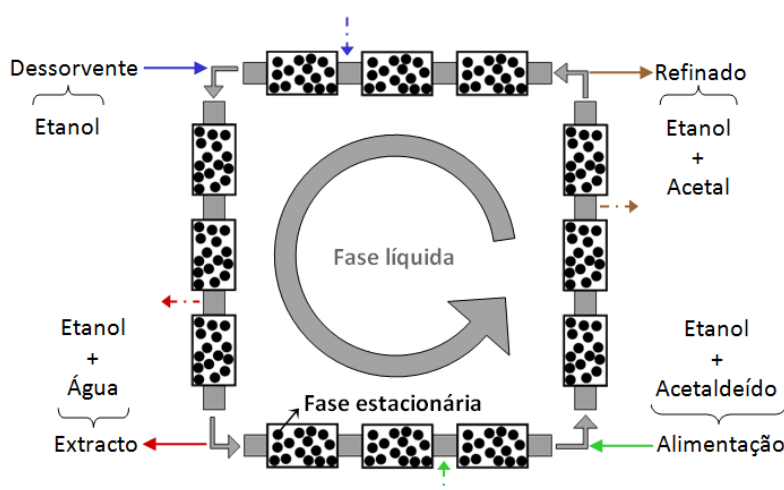


Figura 4 – Princípios de operação do SMBR (Adaptado de(Silva e Rodrigues, 2005)).

Silva, V.M.T e Rodrigues, A.E. (2005) desenvolveram um modelo de produção de dietilacetil, através da tecnologia de reacção em leito móvel simulado que conduziu à obtenção de acetal com 87% de pureza e a uma conversão de acetaldeído correspondente a 98%.

Os princípios de operação do SMBR podem ser melhor compreendidos através da Figura 4, onde está representado o conjunto de colunas que contém o composto sólido que desempenha, simultaneamente, as

funções de dessorvente e de catalisador, constituindo a fase estacionária. A fase móvel, por sua vez, tem lugar com a entrada de duas correntes, alimentação e dessorvente, e a saída de outras duas, o extracto e o refinado. As entradas e saídas das correntes no estado líquido são deslocadas no sentido da movimentação da fase líquida, para a coluna seguinte, numa sucessão do mesmo intervalo de tempo. Quando o número de avanços toma o valor de um múltiplo inteiro do número de colunas, completa-se um ciclo (Silva e Rodrigues, 2005).

Na mesma publicação, foi avaliada a influência das condições de operação no desempenho do SMBR, nomeadamente a composição da alimentação, o tempo de permutação e a resistência à transferência de massa

2.4 Purificação do dietilacetil e recuperação do etanol

Apesar de a tecnologia de SMBR diminuir o número de unidade de separação necessárias no processo convencional, é ainda necessária uma etapa posterior que separe os produtos, acetal e água, obtidos nas correntes resultantes do SMBR com etanol. A recuperação do etanol obtido nas correntes de produtos tem que ocorrer uma vez que se trata de um reagente e, ao mesmo tempo, o acetal tem que ser obtido puro.

Os **processos de separação** constituem uma etapa significativa no desenvolvimento de um processo químico já que representam uma fracção significativa dos custos finais (Gmehling 2009), o que se verifica no caso da **destilação**, presente em todos os sectores da indústria química. As suas múltiplas vantagens de operação e controlo têm vindo a impulsionar a investigação na área de optimização de processos químicos

(Yeomans e Grossmann, 2000) uma vez que se pretendem consumos energéticos inferiores, juntamente com os custos de operação e de capital das colunas de destilação (Lei et al., 2005; Emtir e Etoumi 2009).

Os processos de destilação de **misturas ideais** têm sido exaustivamente estudados por diversos autores, tendo sido elaboradas, publicadas e aplicadas, com sucesso, várias estratégias de separação, o que permitiu o desenvolvimento de regras heurísticas que ajudam a definir soluções adequadas, em curtos espaços de tempo, direccionadas para o tipo de problema em estudo (Szanyi et al., 2004). Contudo, a destilação apresenta limitações, nomeadamente no que diz respeito à separação de misturas multicomponentes caracterizadas pelas suas interações afastadas da idealidade que originam comportamento azeotrópico, não podendo ser separadas por processos convencionais de destilação. O **azeótropo** verifica-se quando a composição de ambas as fases (líquida e de vapor) é idêntica, traduzindo-se pela impossibilidade de uma destilação comum uma vez que não ocorre enriquecimento da fase de vapor.

A temática da destilação de misturas não ideais tem sido também alvo de inúmeros estudos, estando disponíveis diversas soluções para estes casos em que a destilação é também dominante (Widagdo e Seider, 1996), apesar da formulação de heurísticas ser mais complexa. Por outras palavras, os azeótropos restringem a separação alcançável pela via da destilação mais simples, tornando-a mais complexa e abrindo lugar à consideração das destilações azeotrópica e extractiva (Wasylkiewicz et al., 1999; Kiva et al., 2003).

A Figura 5 pretende ilustrar as diferentes etapas que têm que ser resolvidas na optimização de um processo que envolve de **destilação não convencional**: inicialmente, com a análise dos dados experimentais de equilíbrio, surgem os obstáculos inerentes à separação que terão que ser ultrapassados, em muitos dos casos, envolvendo a adição de um solvente. A resolução do problema de separação pode passar pela avaliação das condições de alimentação e pelo dimensionamento da coluna.

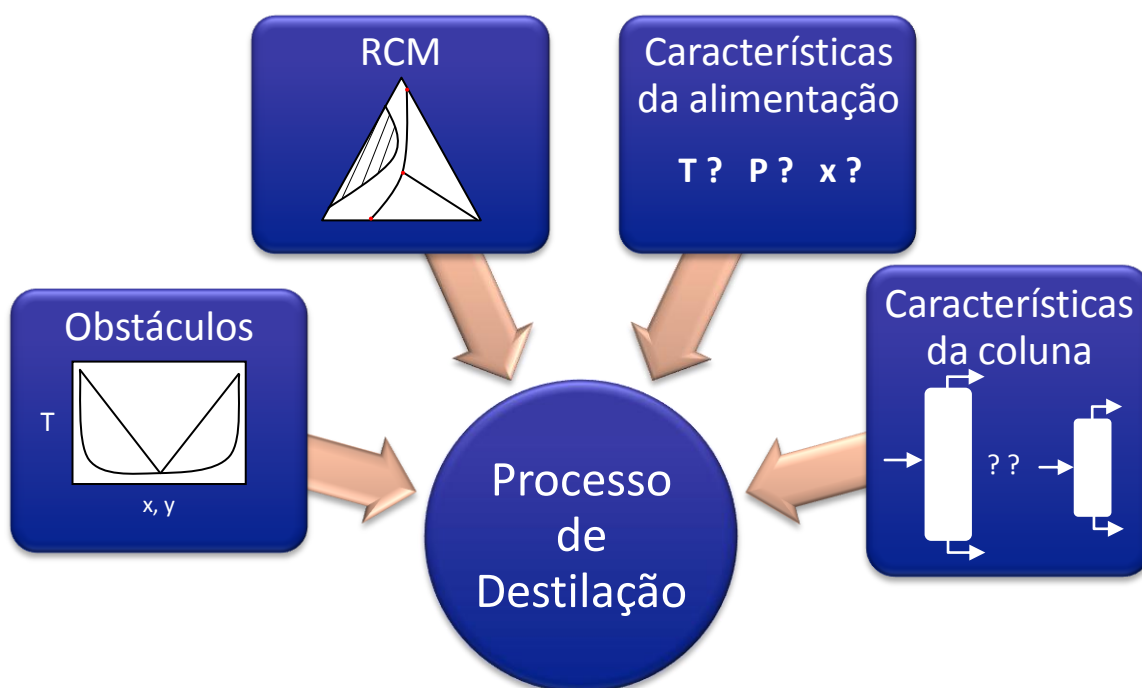


Figura 5 – Sucessão de etapas de optimização de um processo de destilação de misturas não ideais.

Dos processos de destilação não convencional que permitem a separação de misturas azeotrópicas, destacam-se a pervaporação associada à destilação e a destilação azeotrópica.

2.4.1 Separação associando pervaporação/destilação

Acompanhando a tendência das preocupações ambientais e de otimização e integração energética, as operações de separação por meio de membranas têm um papel activo na evolução do desenvolvimento tradicional industrial em direcção a um desenvolvimento sustentável, já que constituem uma tecnologia “limpa” (Drioli e Romano, 2001; Koltuniewicz, 2005; Luyben, 2009). A sua eficiência, simplicidade operacional e elevadas selectividade e permeabilidade, para o transporte de substâncias específicas, constituem razões suficientes para justificar a sua crescente importância como alternativa viável ao processo de separação mais comum na indústria do processo químico. No entanto, a compatibilidade das diferentes operações de membranas em sistemas integrados e as suas reduzidas necessidades energéticas, são os argumentos decisivos que tornam este método a solução ideal para um processo híbrido (Bausa e Marquardt, 2000; Luyben, 2009).

Em sistemas homogêneos e heterogêneos (Koltuniewicz 2005), os azeótropos podem ser ultrapassados através de **sistemas híbridos** que associam a destilação a um módulo de membranas. Esta é uma unidade visivelmente eficiente, já que cada uma das tecnologias opera no espaço de composição onde é mais eficaz,

evitando-se ainda o uso de solventes (Pressly e Ng, 1998; Eliceche et al., 2002).

Com as primeiras aplicações industriais registadas em 1970 (Luyben 2009; Luyben 2009), a **pervaporação** (PV) está já implementada à escala industrial (Koltuniewicz 2005) e é o mais significativo dos vários tipos de sistemas de membranas, sendo também o que apresenta as maiores exigências energéticas. Por outro lado, quando comparadas com as da destilação, estas são claramente inferiores (Lipnizki et al., 1999; Bausa e Marquardt, 2000; Fontalvo et al., 2005). Hommerich e Rautenbach

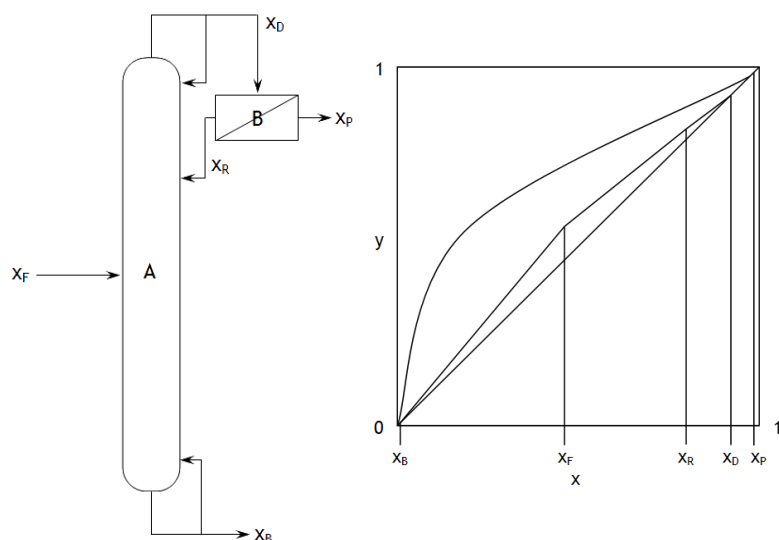


Figura 6 – Exemplo de um sistema híbrido destilação(A)/membrana(B) e respectiva região de composição, que evidencia a “quebra” do ponto azeotrópico.

(1998) demonstraram que se obtêm custos de operação anuais menores utilizando as alternativas híbridas (incluindo a PV), na separação de misturas azeotrópicas. Eliceche et al. obtiveram também reduções de 9,7% nos custos de operação ao acoplarem a PV por membranas a destilação. De igual forma, Van Hoof e Van den Abeele, em 2004, conseguiram reduzir os custos totais em 49% e uma poupança de energia de 48%, separando uma mistura azeotrópica através do mesmo sistema. Luyben (2009) contorna também a destilação azeotrópica, ao obter etanol de elevada pureza a partir do sistema etanol/água, através de PV por membranas associada à destilação.

Gomez e co-autores (2008), desenvolveram um novo conceito de integração energética, para o sistema em questão, tendo registado aumentos de 30% na pureza do produto final e uma diminuição da superfície da membrana; é significativo o facto de ser dispensável o fornecimento adicional de energia, neste processo de PV, uma vez que a energia de condensação da corrente de destilado é suficiente para o módulo de membranas

A PV constitui, então, quando integrada num sistema híbrido de separação, uma forma eficaz de separar azeótropos (Lipnizki et al., 1999; Fontalvo et al., 2005).

Tal objectivo pode ser atingido através de uma das três possibilidades seguintes (Lipnizki et al., 1999):

- (i) Integrar o processo de PV na destilação numa corrente lateral da coluna de destilação, tendo em vista a redução do número de andares;
- (ii) A PV é anterior à destilação, para quebrar os azeótropos antes que ocorra a destilação;
- (iii) O processo de PV é integrado no produto de topo ou de base da coluna de destilação, o que pode ser combinado com a separação do azeótropo (ver Figura 6).

O processo de pervaporação apresenta também obstáculos, designadamente a ocorrência de fenómenos de polarização da concentração e temperatura (Sommer et al., 2005), mas estes têm vindo a ser ultrapassados. (Gomez et al., 2008).

2.4.2 Destilação azeotrópica (heterogénea)

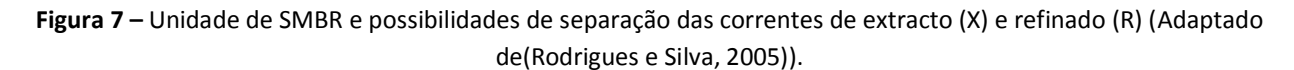
Cruzar as fronteiras de destilação através de um **solvente heterogéneo** é uma técnica frequentemente utilizada na indústria, para separar misturas azeotrópicas (Doherty e Malone, 2001). Na verdade, a destilação heterogénea é, regra geral, preferível em relação à destilação homogénea devido à facilidade de recuperação do solvente e à possibilidade de transição da fronteira de destilação no decantador (Widagdo e Seider, 1996). Nos processos heterogéneos, os azeótropos de mínimo e a imiscibilidade líquido-líquido são aproveitados para facilitar a separação. Estes fenómenos podem ser induzidos pela adição de um solvente ou podem já fazer parte da mistura. De um modo geral, a corrente heterogénea é produzida no topo da coluna de destilação, cujas fases são separadas, através de um decantador, numa corrente rica em solvente (que retorna à coluna) e noutra que constitui o produto de topo. Ou seja, a coluna opera numa zona homogénea. Um exemplo muito comum deste tipo de destilação é a separação da mistura **etanol/água**, cujo azeótropo é quebrado através da adição de solventes como benzeno, heptano, entre outros (Urdaneta et al., 2002).

Esta é uma operação recorrente e eficaz de quebrar azeótropos, contudo, esta prática representa custos energéticos adicionais já que o solvente adicionado estará presente no destilado (Rodríguez-Donis et al., 2001). No caso do dietilacetato, é economicamente vantajoso considerar outras soluções que evitem a adição de solventes ao sistema.

2.4.3 Reciclo dos azeótropos à unidade SMBR, por destilação convencional

Para concretizar estes objectivos poderá recorrer-se a duas colunas de destilação, uma associada ao tratamento da corrente de extracto e outra à corrente de refinado, cuja função será separar o etanol e fazê-lo retornar à unidade SMBR, obtendo os produtos finais puros.

Porém, e como pretende evidenciar-se na Figura 7, os azeótropos etanol/água (EW) e etanol/acetato (EA) representam um obstáculo à destilação destas misturas. Assim, poderá ser vantajoso reduzir o critério de pureza do SMBR e obter uma mistura ternária de acetato/etanol/água (AEW) ou até quaternária, com todos os compostos envolvidos na reacção presentes. Esta alternativa de obtenção dos produtos com um menor grau de pureza poderá representar vantagens na medida em que poderá ser contornado o obstáculo que representam os azeótropos e também evitar o uso de compostos adicionais como solventes.



Para encontrar a relação mais favorável entre o critério de pureza e o processo de destilação, o processo de simulação consistiu na simulação computacional das misturas binárias EW e EA e da mistura ternária AEW. Por relação mais favorável, entende-se a que implica vantagens económicas, a nível energético ou de equipamento.

O dimensionamento e a determinação das condições de operação dos equipamentos de processos químicos são facilitados por ferramentas de simulação, as quais são frequentemente aplicadas no caso de sistemas que envolvem colunas de destilação (Wasylikiewicz et al., 2000; Marquardt et al., 2008). No caso dos modelos de programação, são inúmeras as publicações de problemas de destilação que têm vindo a ser solucionados através da construção de algoritmos de optimização apropriados. No entanto, actualmente, o acesso a ferramentas computacionais, como o Aspen Plus®, HYSIM e HYSYS da Aspen Technology, ou o PRO/II da Invensys Process Systems, que permite a optimização directa do sistema sem ser necessária a elaboração prévia de um algoritmo, é claramente vantajoso. No caso do problema em questão, todas as simulações foram efectuadas recorrendo às potencialidades do *software* Aspen Plus® e do Aspen Split®, ambos da AspenTech.

O desenvolvimento de uma unidade de destilação envolve um procedimento complexo de especificação detalhada de parâmetros da coluna, tais como o número de andares, o andar óptimo de alimentação e a razão de refluxo. As alternativas de separação que vão sendo formuladas são testadas em simuladores computacionais, o que se traduz por uma metodologia de tentativa e erro. A aplicação directa de **modelos rigorosos** na fase inicial inviabiliza a avaliação de numerosas alternativas num curto espaço de tempo, para

além de não permitir esclarecer se o facto de o sistema não convergir é devido a problemas de configuração da simulação, a uma má escolha de condições iniciais ou até à impraticabilidade da alternativa em questão. Todos estes problemas são suavizados se for efectuada, numa primeira etapa, uma simulação através de **shortcut methods**, que possibilitam a familiarização com os limites impostos ao sistema pela termodinâmica. Uma vez que os estes métodos são apenas válidos para situações simples e estudos preliminares, o passo seguinte consiste na aplicação de métodos rigorosos para, só depois, ser possível a integração dos resultados obtidos com as características do SMBR.

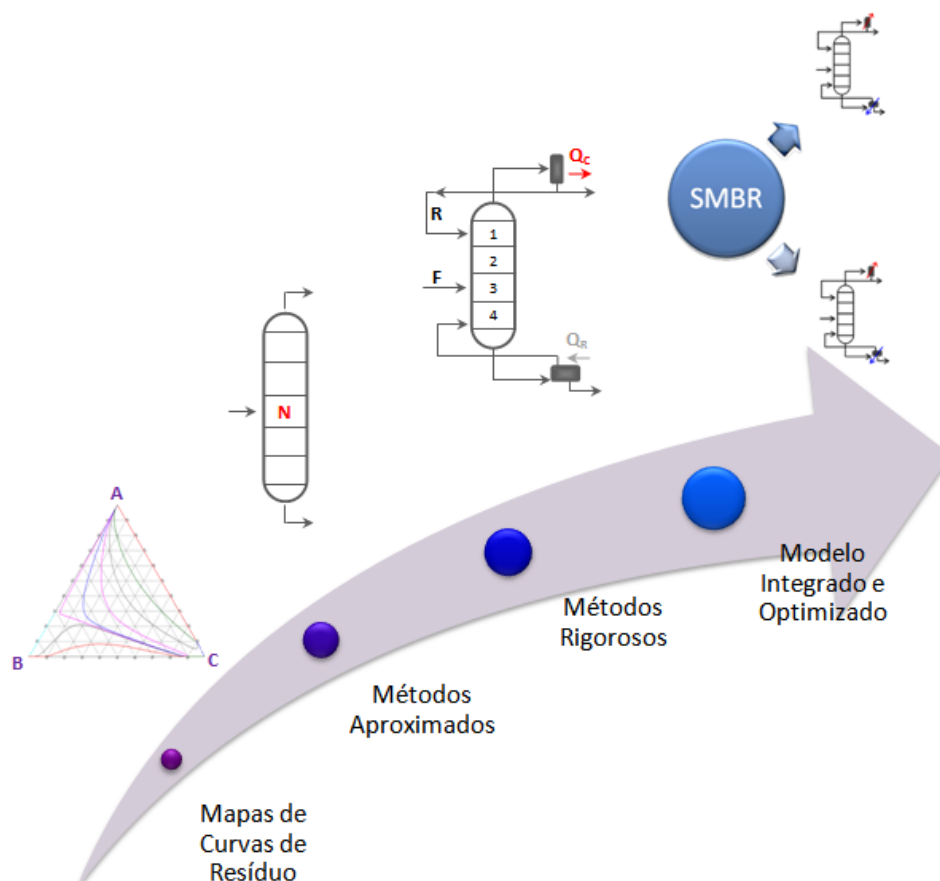


Figura 8 – Sucessão das etapas de simulação computacional do processo de destilação, tendo em vista a sua optimização e integração.

2.6 Métodos *Shortcut* para destilação

A ferramenta que funciona como alicerce da formulação das alternativas de destilação a simular é o Mapa de Curvas de Resíduo (RCM), como pretende ilustrar-se na Figura 9.

2.6.1 Mapas de Curvas de Resíduo

Tendo como objectivo evitar a utilização de solventes e definir uma estratégia viável de separação, é necessária uma ferramenta que permita uma análise preliminar de compreensão e caracterização da separação (Kiva et al., 2003). Os **RCM** constituem o mecanismo em questão, contendo informação das temperaturas de ebulição, da estabilidade e dos pontos fixos do sistema (componentes puros e azeótropos) (Rodríguez-Donis et al., 2001). Quando aplicados a sistemas de separação não ideais e complexos, os RCM são ferramentas de projecto significativas que fornecem aproximações credíveis, ilustrando a totalidade do espaço de composição (Fien e Liu, 1994; Rodríguez-Donis et al., 2001).

Para uma dada mistura e respectivo processo de separação, a grande maioria das características que distinguem os diagramas de equilíbrio de fases podem ser incluídas num **diagrama ternário** visto que estas

ferramentas gráficas são baseadas apenas nas propriedades físicas do sistema: equilíbrio vapor-líquido (EVL), equilíbrio líquido-líquido (ELL) e dados de solubilidade; neste contexto, os RCM são aplicados para confirmar, numa primeira análise, sem exaustivos métodos computacionais, as possibilidades de separação (Jimenez et al., 2002). Na elaboração dos RCM, é fundamental compreender que estes agrupam um conjunto de curvas de resíduo (RC) cuja determinação se baseia no EVL de uma simples destilação *batch*. Por outras palavras, o vapor gerado e removido, em qualquer instante, encontra-se em equilíbrio com o líquido (perfeitamente agitado). Por outras palavras, uma vez que o vapor é mais rico no componente mais volátil, a composição e temperatura do líquido que vai ficando por destilar muda constantemente ao longo o tempo e move-se progressivamente em direcção a composições ricas no composto menos volátil e de temperaturas superiores, até à vaporização da última gota.

A presença de **azeótropos** impõe fronteiras à destilação que delimitam as regiões de destilação às quais as separações possíveis estão limitadas. É crítico conhecer essas fronteiras de destilação para o projecto dos processos de separação baseados na destilação (Rodríguez-Donis et al., 2001) uma vez que os produtos obtidos por tais processos de separação dependem da composição da mistura inicial. De acordo com Doherty e Malone, a estrutura dos mapas de curvas de resíduo é o princípio termodinâmico subjacente que define a forma dos perfis de composição e, conseqüentemente, os produtos que podem ser obtidos a partir de uma destilação. Comparativamente à utilização alternativa de conjuntos de **diagramas binários**, os RCM ilustram o comportamento de todo o sistema ternário em apenas um espaço de composição, o que é visível na Figura 9. Os diagramas binários (etanol/água, etanol/acetato e água/acetato) e o RCM (acetato/etanol/água) foram obtidos através do simulador Aspen Plus[®], que permite uma rápida construção dos RCM juntamente com a visualização do sistema, que inclui as fronteiras de destilação, as regiões de destilação e os produtos possíveis de obter, bem como outras aplicações (Perry e Green, 2008).

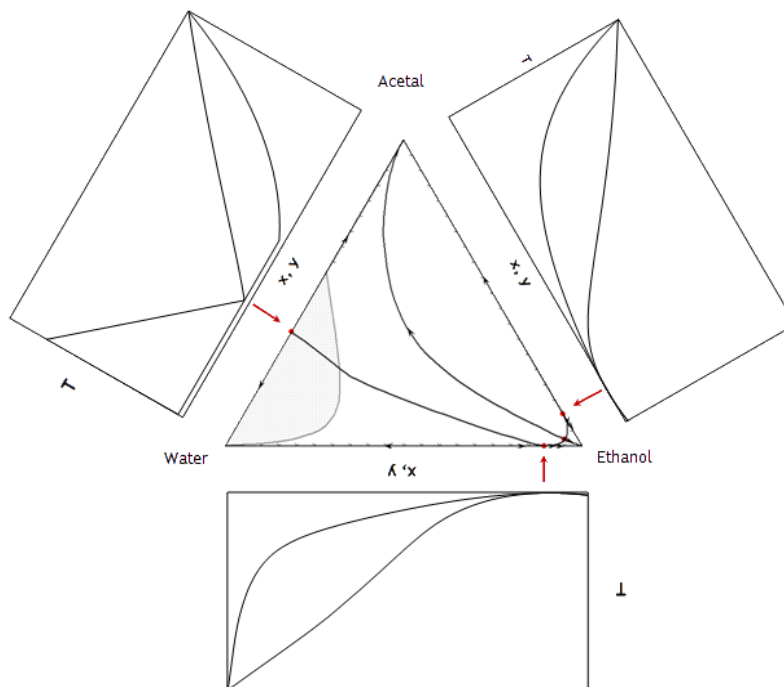


Figura 9 – RCM para o sistema acetato/etanol/água e correspondentes diagramas binários, de acordo com o método UNIFAC, a 1 atm.

2.6.2 Mapas de linhas de destilação

As linhas de destilação (DL), diferentes das referidas RC, são representações aproximadas dos perfis de composição de líquido, numa coluna de destilação que opera em refluxo total. Por definição, qualquer ponto da curva de resíduo está ligado, através da sua tangente, ao ponto correspondente na linha de

destilação. Ao contrário das RC, cuja direcção indica um aumento de temperatura, as DL indicam uma diminuição da temperatura.

As RC são, em geral, melhor compreendidos e definidos do ponto de vista termodinâmico e de mais fácil determinação experimental do que as DL, por isso são mais utilizadas, apesar de se acreditar que não há diferenças muito significativas entre ambas, o que pode avaliar-se na Figura 10. Nesta podem ver-se as linhas de destilação e as curvas de resíduo do sistema AEW, obtidas através do simulador Aspen Plus®.

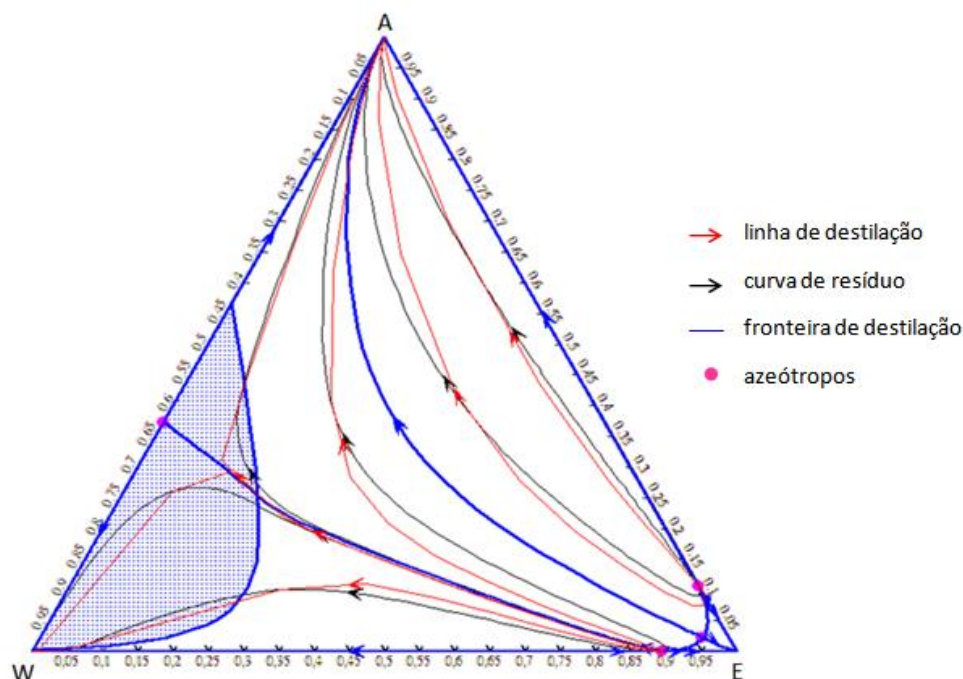


Figura 10 – RCM do sistema etanol/acetona/água com a região de imiscibilidade LL, de acordo com o método UNIFAC, a 1 atm.

De uma forma geral, o método adoptado compreende três fases principais: a de estudos prévios de simulação (fundamentos termodinâmicos e mapas de curvas de resíduo), a de estratégias *shortcut* e rigorosas de optimização (simulação propriamente dita) e a de avaliação económica das configurações óptimas de destilação.

O desenvolvimento de um processo químico através de programas de simulação não é possível sem o conhecimento das propriedades dos compostos puros e da mistura, sendo também necessário analisar o comportamento do equilíbrio de fases do sistema a ser separado (Gmehling 2009).

3 Dados e fundamentos termodinâmicos

3.1 Parte Experimental

O sistema ternário etanol/acetal/água será estudado em termos de equilíbrio de fases líquido-vapor e líquido-líquido, tendo-se utilizado reagentes de pro-análise: etanol 99,5% (Panreac), acetal 99% (Aldrich) e água desionizada. A determinação da composição de todas as amostras preparadas e obtidas no processo de destilação foi realizado por meio de um cromatógrafo gasoso (GC) (Chrompack CP 9001), equipado com uma coluna capilar de sílica (Chrompack CPWAX 57) e um detector de condutividade térmica (TCD) para detecção dos picos. O método analítico e os procedimentos de calibração e análise adotados foram os estabelecidos no laboratório (Silva, 2003).

3.1.1 Equilíbrio líquido-líquido

A imiscibilidade do sistema foi estudada à pressão atmosférica e temperatura ambiente, de aproximadamente 20 °C. Prepararam-se seis amostras iniciais, que exibiam formação de duas fases, cujas composições globais são apresentadas na Tabela 1 (soluções iniciais). À primeira amostra (ensaio 1), composta por acetal e água, adicionaram-se sucessivamente pequenas quantidades de acetal (aproximadamente 0,5 g), de modo a determinar a composição a partir da qual se obteria apenas uma fase. Com a mesma finalidade, às restantes cinco amostras (ensaios 2 a 6), compostas por etanol, acetal e água, adicionaram-se gradualmente pequenas quantidades de etanol (cerca de 0,1g).

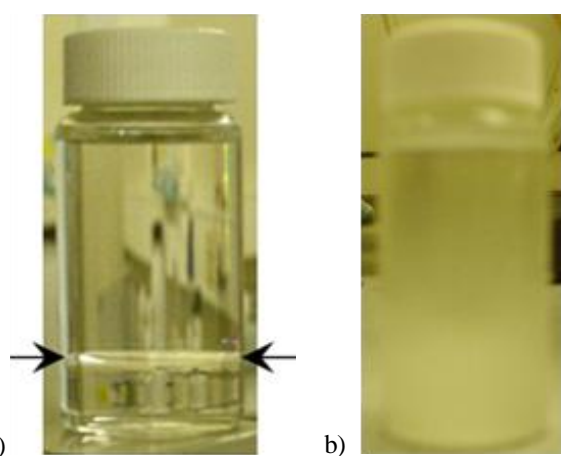


Figura 11 – Solução de AEW, na qual é possível distinguir as duas fases: a) com destaque para a fronteira de imiscibilidade; b) através da formação de uma emulsão.

A monitorização da composição das amostras preparadas por adição de reagentes foi efectuada por pesagem das quantidades adicionadas e confirmação por cromatografia gasosa. O método utilizado para a averiguação de imiscibilidade foi a observação visual da fronteira entre as duas fases (Figura 11.a), assim como pela aparência turva da mistura após vigorosa agitação, formando-se uma emulsão (Figura 11.b).

Tabela 1 – Composições molares das amostras preparadas inicialmente (soluções iniciais) e das soluções na fronteira de imiscibilidade LL do sistema EWA, a 20 °C e à pressão atmosférica.

Ensaio	Soluções iniciais			Soluções finais		
	E	A	W	E	A	W
1	-	0,4797	0,5203	-	0,9167	0,0833
2	0,0885	0,3669	0,5446	0,2668	0,2951	0,4381
3	0,1592	0,2299	0,6109	0,2682	0,2001	0,5317
4	0,1925	0,1204	0,6871	0,2385	0,1135	0,6480
5	0,118	0,0511	0,8309	0,1770	0,0477	0,7753
6	0,0465	0,0217	0,9317	0,1023	0,0205	0,8772

A experiência terminava quando se obtivesse uma única fase líquida, registando-se a quantidade total adicionada de acetal ou etanol; e fazendo-se a análise da composição da solução homogênea (soluções finais da Tabela 1). Os pontos obtidos permitiram o esboço da fronteira da região de imiscibilidade LL,

assinalada no diagrama ternário da Figura 12. No Anexo 1, encontram-se as composições das soluções correspondentes a duas fases.

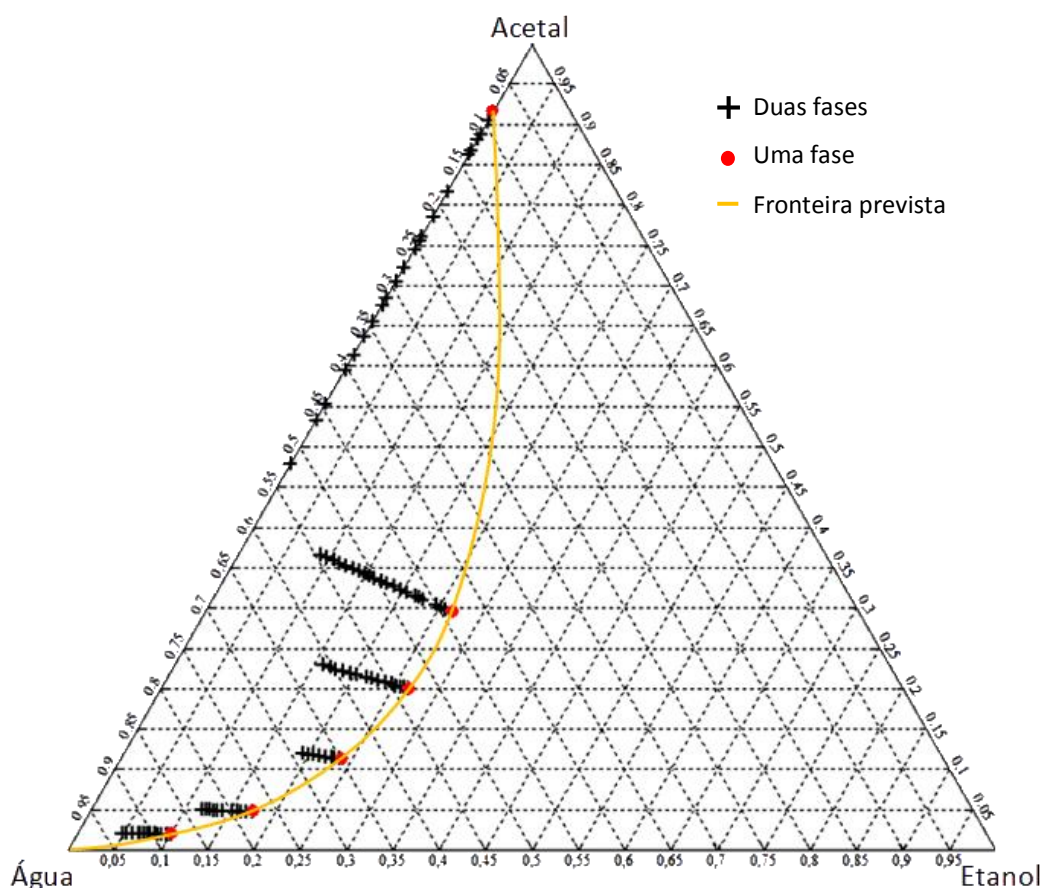


Figura 12- Resultados obtidos (composições molares) para o sistema EWA, a 20 °C e à pressão atmosférica, para a determinação da região de imiscibilidade LL .

3.1.2 Equilíbrio líquido-vapor

O equilíbrio LV foi determinado numa unidade de destilação simples (Figura 13), utilizando-se um balão de fundo redondo com três saídas, uma das quais isolada, outra que permitia a circulação do vapor em direcção ao condensador e uma última, onde se efectuou a recolha directa das amostras do resíduo líquido, ao longo da destilação. À entrada do condensador, colocou-se um termómetro para registo da temperatura do vapor. A água de arrefecimento para o condensador circulou em circuito fechado e refrigerado.

O procedimento experimental adoptado compreendeu (i) a destilação (Figura 13.1) com recolha periódica de amostras do líquido e do vapor condensado (Figura 13.2); (ii) filtração das amostras (Figura 13.3) e acondicionamento das amostras em *vials* (Figura 13.4); e (iii) a análise e caracterização das amostras recolhidas por cromatografia gasosa (Figuras 13.5e 13.6), o que permitiu conhecer as composições das amostras recolhidas e, assim, esboçar as curvas de resíduo.

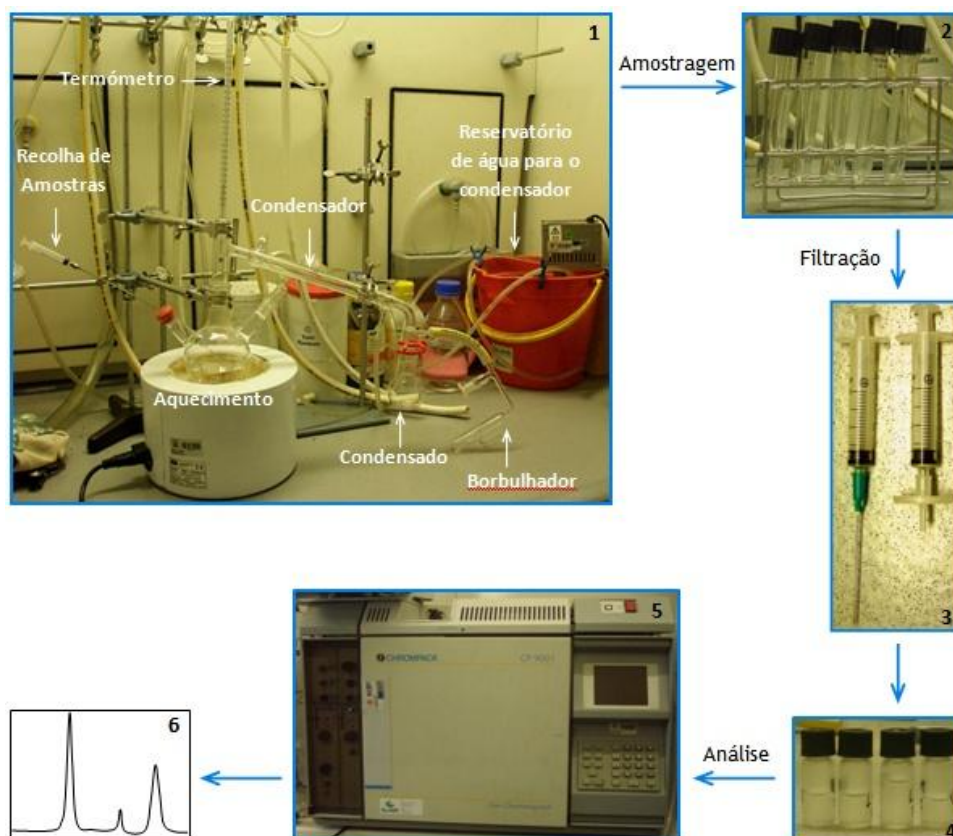


Figura 13 – Esquema da unidade destilação (1) e ilustração dos procedimentos experimentais: recolha (2), filtração (3) e acondicionamento (4) de amostras; análise (5) e quantificação (6) por cromatografia gasosa.

Foram realizados um total de 13 ensaios, nos quais se variou a composição inicial da amostra. As 13 amostras preparadas, de volume e composição conhecidos, foram colocadas no balão de destilação, aquecido por via de uma manta de aquecimento, o que permitiu regular a temperatura ao longo da experiência, de forma a manter o resíduo líquido em ebulição. Durante todo o processo de destilação, e a partir da primeira gota de condensado, iniciou-se a recolha contínua de amostras de resíduo líquido e de condensado. A amostra de resíduo foi recolhida no instante imediatamente seguinte ao da amostra de destilado, quase em simultâneo, com vista à confirmação do equilíbrio LV. A destilação termina quando a quantidade de líquido no balão de destilação é residual. Em cada ensaio, foram necessários cerca de 20 a 45 minutos até atingir a temperatura de ebulição da mistura inicial, tendo a destilação tido a duração variável entre 1 a 3 horas, mediante o volume inicial preparado.

As composições das amostras de resíduo recolhidas em cada ensaio, representadas no digrama ternário (Figura 14), permitiu a identificação das regiões de destilação e das composições azeotrópicas, tendo como base o comportamento das curvas de resíduo obtidas (Figura 15). As 13 amostras preparadas, tinham composições próximas daquelas previstas das misturas azeotrópica, principalmente dos azeótropos binários (EW e EA) e do ternário (EWA), tendo sido efectuado um esboço das prováveis fronteiras de destilação nesta zona. Na Figura 15, são visíveis de forma mais detalhada as composições das curvas de resíduo obtidas experimentalmente: a possível localização do azeótropo EA corresponderá a uma composição entre 9% e 12,5% de acetal; e o azeótropo ternário deverá situar-se na zona dada pela intercepção das prováveis fronteiras de destilação assinaladas a vermelho, com composição aproximada de 91% de etanol, 4,5% de acetal e 4,5% de água.

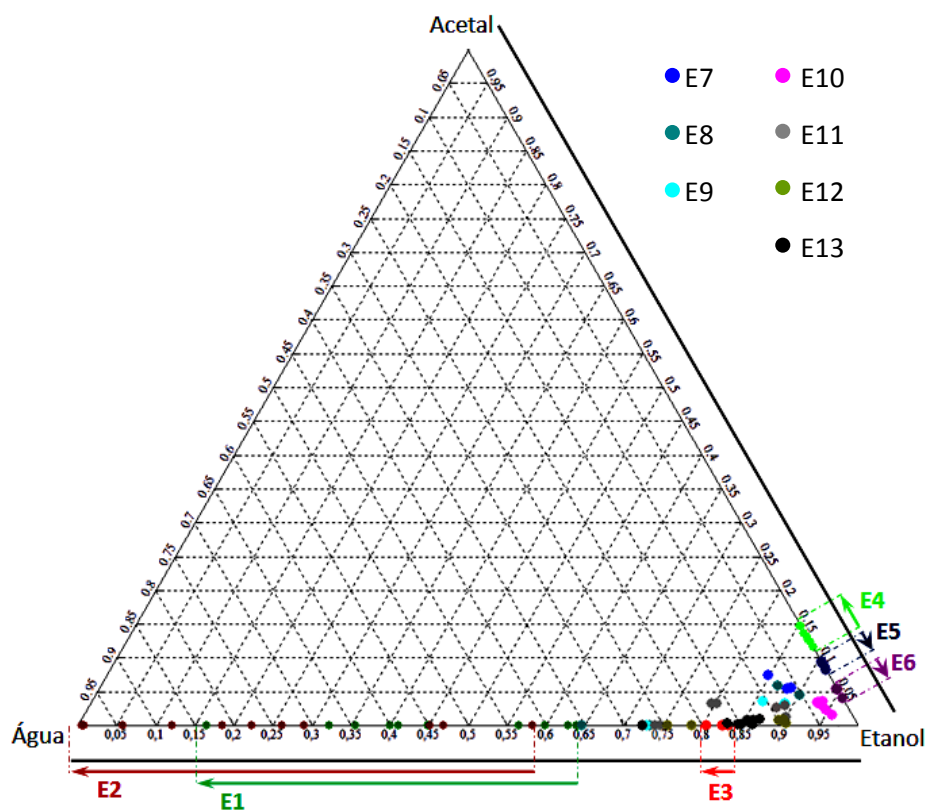


Figura 14 – Composições experimentais relativas à determinação das curvas de resíduo, para o sistema EWA, e sentido de aumento de tempo, para o caso das destilações de composição binária, EA e EW.

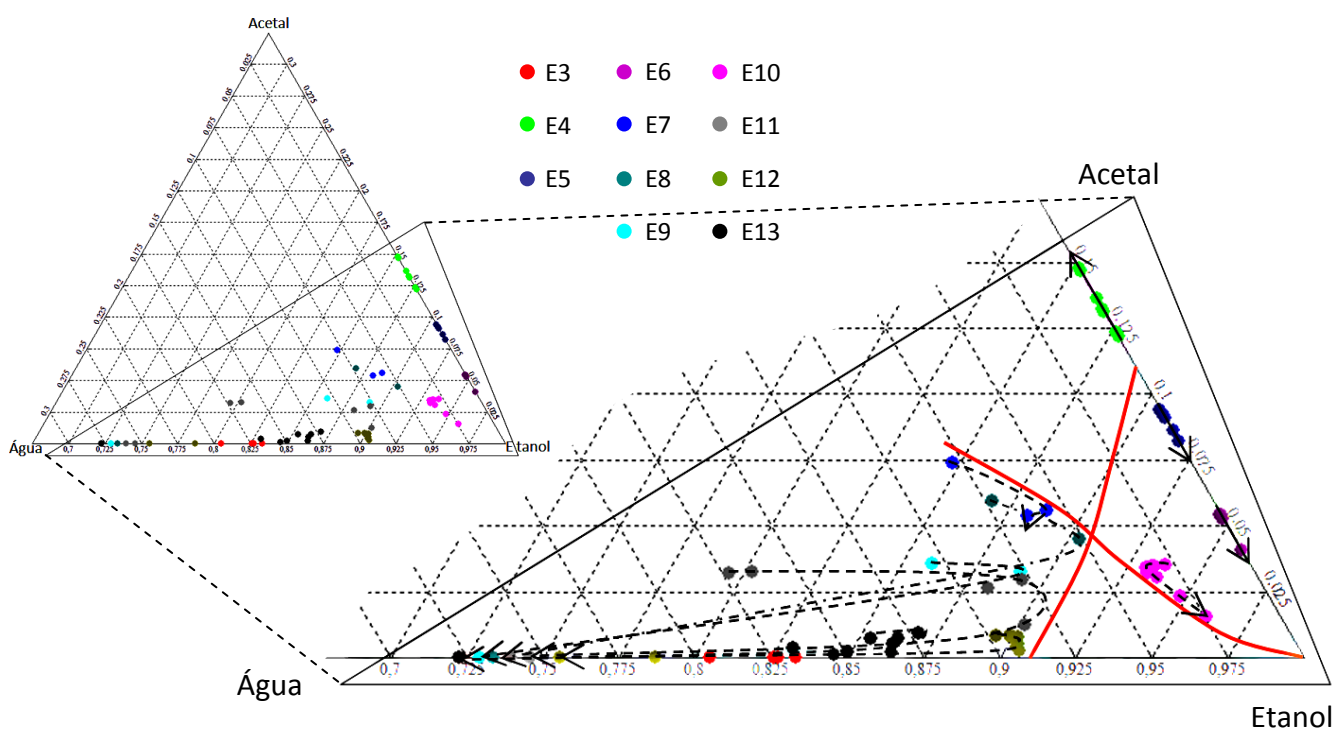


Figura 15 – Composições experimentais relativas à determinação das curvas de resíduo, para o sistema EWA, com destaque para a possível região de localização dos azeótropos binários EA, EA e do azeótropo EWA; fronteira de destilação prevista, tendo em conta as curvas de resíduo obtidas.

3.2 Modelização e Simulação

A simulação dos processos que envolvem equilíbrio de fases, neste caso líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor, requerem o uso de modelos e parâmetros termodinâmicos rigorosos que permitam avaliar o comportamento das misturas numa vasta gama de composições, temperatura e pressão. Assim, surge a necessidade da escolha do modelo termodinâmico mais apropriado para simular o processo de destilação.

3.2.1 Modelos termodinâmicos

Um dos pré-requisitos para o dimensionamento e optimização de operações unitárias ou de unidades industriais é o conhecimento das propriedades termofísicas (densidade, capacidade calorífica, entalpia e comportamento de equilíbrio de fases) dos compostos puros e das suas misturas. Devido à importância dos processos de separação, como foi referido anteriormente, o conhecimento do comportamento do equilíbrio de fases dos sistemas em estudo assume contornos de destaque.

Apesar de o equilíbrio de fases como função da temperatura, pressão e composição poder ser determinado experimentalmente, tais procedimentos não poderão ser realizados em curtos espaços de tempo. É este o motivo pelo qual se recorre a **modelos termodinâmicos**, que possibilitam a determinação do equilíbrio de fases de sistemas multicomponente, a partir de reduzidos conhecimentos de dados experimentais (Gmehling 2009). Os **métodos de contribuição de grupos** aplicados a misturas assumem que o sistema não é composto por moléculas, mas por grupos funcionais. Esta premissa apresenta vantagens uma vez que o número de grupos funcionais é muito menor do que o número de moléculas possíveis, sendo então possível prever um vasto número de sistemas usando apenas um restrito número de parâmetros de interacção de grupos.

No presente trabalho, foram testados diversos modelos termodinâmicos disponíveis no simulador Aspen Plus®, entre eles: Wilson, NRTL e UNIFAC. Este último é apresentado em três versões, que diferem na base de dados utilizada: (i) base de dados Dortmund (UNIFAC DMD); (ii) base de dados de equilíbrio líquido-líquido (UNIFAC-LL) e base de dados de equilíbrio líquido-vapor (UNIFAC). O método UNIFAC DMD foi modificado para tentar corrigir as falhas verificadas na aplicação do método UNIFAC (Gmehling 2009). No caso dos acetais, é referido na literatura que se verificam “efeitos de proximidade” não contemplados pelo método UNIFAC, efeitos esses que se traduzem pela variação dos parâmetros de interacção de um dado grupo funcional numa molécula causado pela proximidade de outro, idêntico ou não, grupo funcional na mesma molécula. O método UNIFAC não contabiliza os referidos efeitos, ao contrário do método UNIFAC DMD, que introduz um novo grupo estrutural, o grupo “acetal”. No entanto, a versão do simulador Aspen Plus® utilizada neste projecto inclui a base de dados Dortmund com actualizações que datam de 1993, da qual não faz parte o grupo funcional “acetal” (Anexos 5, 6 e 7).

3.2.2 Dados de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido

De forma a validar os modelos termodinâmicos (Wilson, NRTL, UNIFAC e UNIFAC DMD), os dados obtidos por simulação no Aspen Split® foram comparados com os dados bibliográficos existentes de Equilíbrio líquido-vapor: temperaturas de ebulição dos compostos puros (Tabela 2); temperaturas e composições das misturas azeotrópicas (Tabela 3). Relativamente aos dados de compostos puros, verifica-se concordância entre os dados, contudo para as misturas azeotrópicas, a disparidade entre os dados recolhidos é evidente, com excepção do azeótropo EA que foi bem caracterizado em termos de composição (89.7% de etanol) e temperatura (78.1 °C), com erros inferiores a 1.48 e 0.08%, respectivamente. O azeótropo WA não foi previsto pelos modelos Wilson e NRTL, e os valores médios de composição (61.8% de água) e temperatura (88.14 °C) apresentam desvios de 14.51 e 7.07%, respectivamente. Relativamente ao azeótropo EA, os valores de temperatura experimentais e simulados são coerentes entre si (78.08 ± 0.13 °C); desprezando os

valores experimental (Kaufhold e El-Chahawi, 1996) e simulado (UNIFAC DMD), a composição média de etanol de 88.21 % apresenta um desvio de 4.29 %, que é compatível com os dados experimentais obtidos na secção anterior. No que diz respeito à composição do azeótropo ternário, há diferenças entre os modelos termodinâmicos do Aspen (91.05 ± 2.5 % de etanol, 6.31 ± 3.92 % de água e 2.64 ± 2.41 % de acetal), mas concordância em termos de temperatura (78.11 ± 0.04 °C). Não foram encontrados dados experimentais na literatura que permitissem validar qual o melhor modelo, uma vez que a única referência bibliográfica menciona valores de composição completamente díspares dos previstos pelo Aspen; contudo, os dados simulados são compatíveis com os experimentais tendo-se previsto uma composição aproximada de 91% de etanol, 4.5% de acetal e 4.5% de água.

Tabela 2 – Temperaturas de ebulição dos compostos puros.

Compostos	T _b (°C)	Referência
E	78,29	(Yaws 1999)
	78,31	Aspen Plus®
W	100,00	(Yaws 1999)
	100,02	Aspen Plus®
A	103,60	(Yaws 1999)
	103,47	Aspen Plus®

Tabela 3 – Composições molares e temperaturas de ebulição dos azeótropos.

Azeótropos	composição molar			T _b (°C)	Referência
	E	W	A		
WA	-	0,5267	0,4733	82,60	Laborde, 2003
	-	< 0,7377	> 0,2623	< 97,00	Horsley, 1947
	-	0,6269	0,3731	87,44	Aspen Plus® - UNIFAC
	-	0,5808	0,4192	85,53	Aspen Plus® - UNIFAC DMD
EA	0,8421	-	0,1579	78,20	Laborde, 2003
	0,7600	-	0,2400	78,00	Kaufhold e El-Chahawi, 1996
	0,8904	-	0,1096	77,95	Horsley, 1947
	0,8296	-	0,1704	78,20	Ronkainen 1966
	0,9199	-	0,0801	78,04	Aspen Plus® - Wilson
	0,9164	-	0,0836	78,03	Aspen Plus® - NRTL
	0,8941	-	0,1059	77,95	Aspen Plus® - UNIFAC
	0,9817	-	0,0183	78,30	Aspen Plus® - UNIFAC DMD
EW	0,8940	0,1060	-	78,15	Horsley, 1947
	0,9040	0,0960	-	78,15	Yasar Demirel, 1999
	0,9187	0,0813	-	78,09	Doherty, 1999
	0,9058	0,0942	-	78,15	Eckert, 1995
	0,8722	0,1278	-	77,98	Aspen Plus® - Wilson
	0,8952	0,1048	-	78,15	Aspen Plus® - NRTL
	0,8933	0,1067	-	78,04	Aspen Plus® - UNIFAC
	0,8950	0,1050	-	78,14	Aspen Plus® - UNIFAC DMD
EWA	0,3427	0,3621	0,2952	77,80	Laborde, 2003
	0,9152	0,0234	0,0614	78,05	Aspen Plus® - Wilson
	0,9052	0,0870	0,0078	78,15	Aspen Plus® - NRTL
	0,9409	0,0368	0,0224	78,10	Aspen Plus® - UNIFAC
	0,8806	0,1052	0,0141	78,13	Aspen Plus® - UNIFAC DMD

3.2.3 Mapas de curvas de resíduo

O espaço de composição de uma mistura azeotrópica divide-se sempre em regiões de destilação, que limitam a viabilidade da separação. Na ferramenta Aspen Split® do simulador utilizaram-se os métodos Wilson, NRTL, UNIFAC e UNIFAC DMD para determinar os RCM da mistura ternária EWA.

Como pode observar-se nas Figuras 16 a 19, onde estão representados os RCM obtidos pelo simulador Aspen Plus® para o sistema EWA a 1 atm, cada um dos modelos aplicados prevê um comportamento distinto uma vez que são identificados azeótropos de diferentes composições o que divide o diagrama triangular em regiões de destilação separadas, através das fronteiras de destilação que actuam como azeótropos bidimensionais. Nas Figuras 16 e 17, de acordo com os métodos de contribuição de grupos UNIFAC e UNIFAC DMD, respectivamente, o sistema apresenta três azeótropos binários (etanol/água, etanol/acetil e água/acetil) um azeótropo ternário (etanol/acetil/água) e uma região de imiscibilidade líquido-líquido-vapor; no entanto, as composições dos azeótropos variam, bem como a temperatura, alterando também o número de zonas de destilação existentes e a configuração das curvas de resíduo. Quanto aos modelos termodinâmicos NRTL e Wilson, nas Figuras 18 e 19, respectivamente, é possível identificar dois azeótropos binários (etanol/água e etanol/acetil) e um ternário (etanol/acetil/água) em ambos os RCM, mas de temperaturas e composições diferentes, não apresentando nenhum dos dois o azeótropo binário acetil/água ou a região de imiscibilidade; consequentemente, a localização das fronteiras de destilação é também distinta.

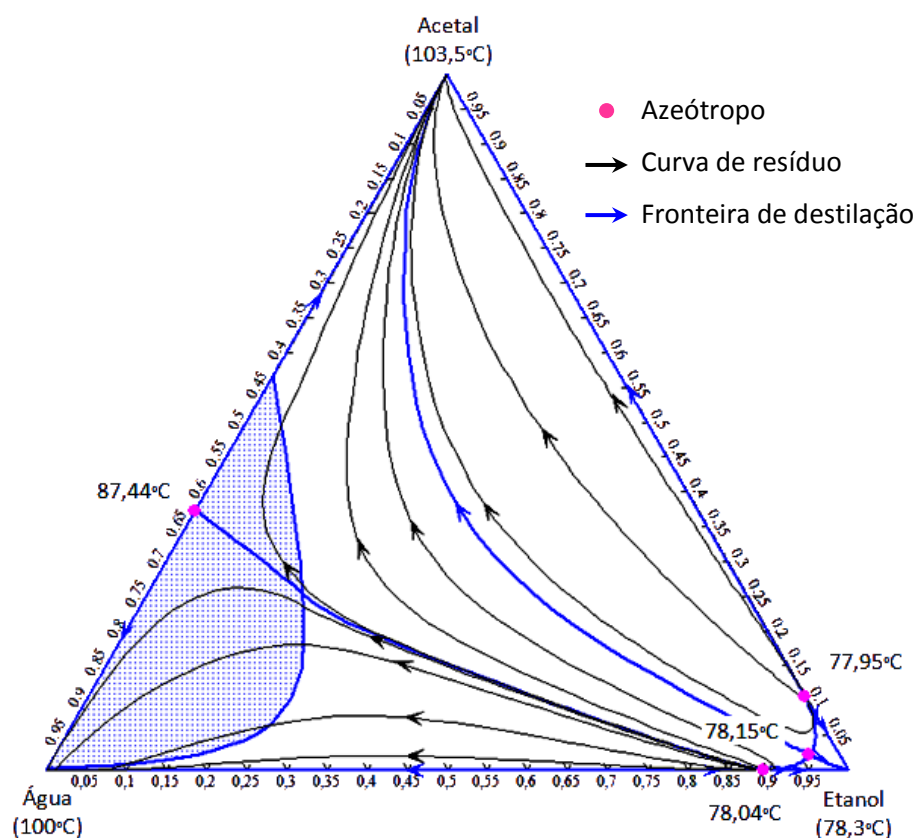


Figura 16 – RCM para o sistema EWA, a 1 atm, de acordo com o método UNIFAC, onde podem observar-se a região de imiscibilidade VLL, as temperaturas e composições dos pontos fixos.

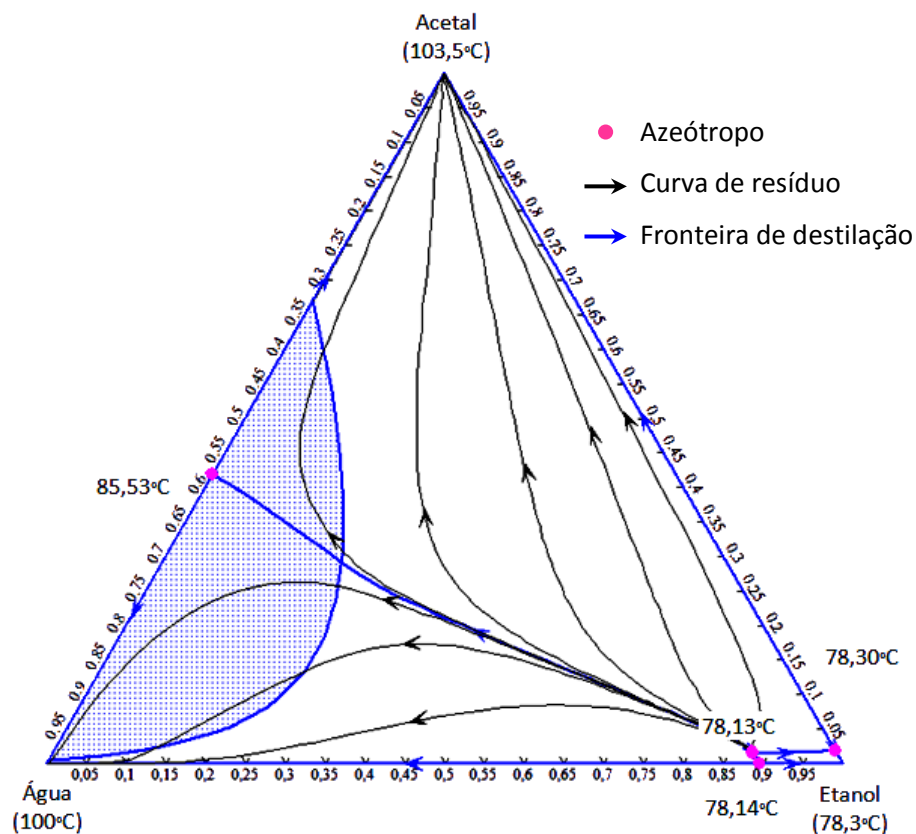


Figura 17 – RCM para o sistema EWA, a 1 atm, de acordo com o método UNIFAC DMD, onde podem observar-se a região de imiscibilidade VLL, as temperaturas e composições dos pontos fixos.

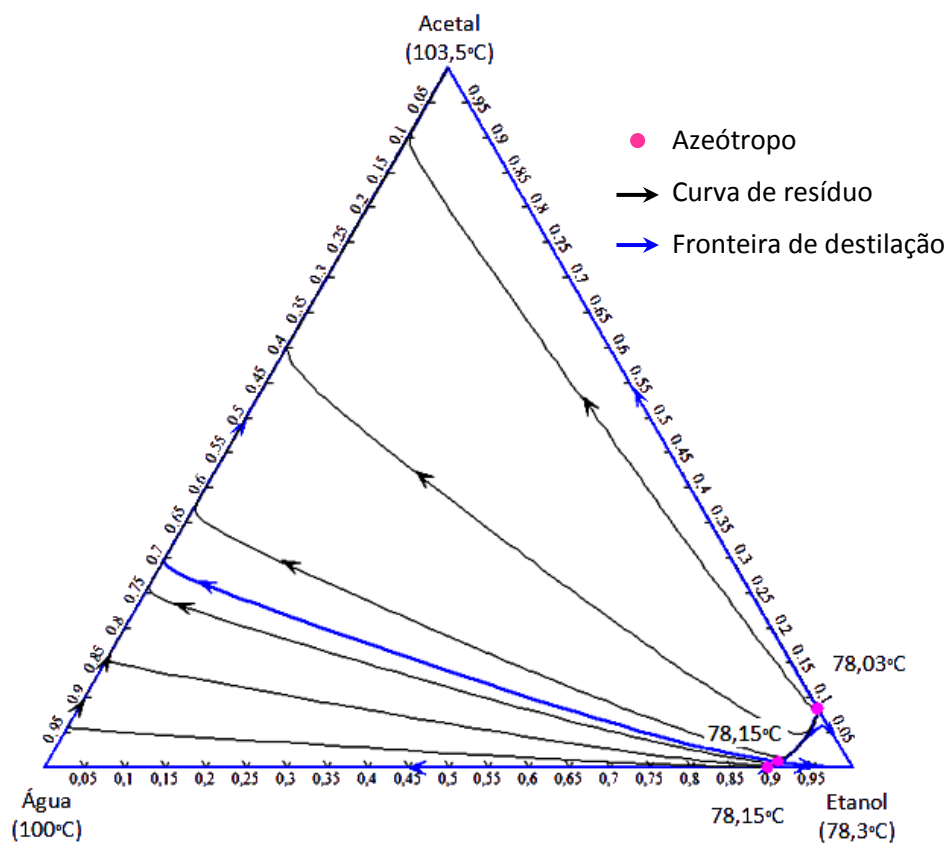


Figura 18 – RCM para o sistema EWA, a 1 atm, de acordo com o método NRTL, onde podem observar-se as temperaturas e composições dos pontos fixos.

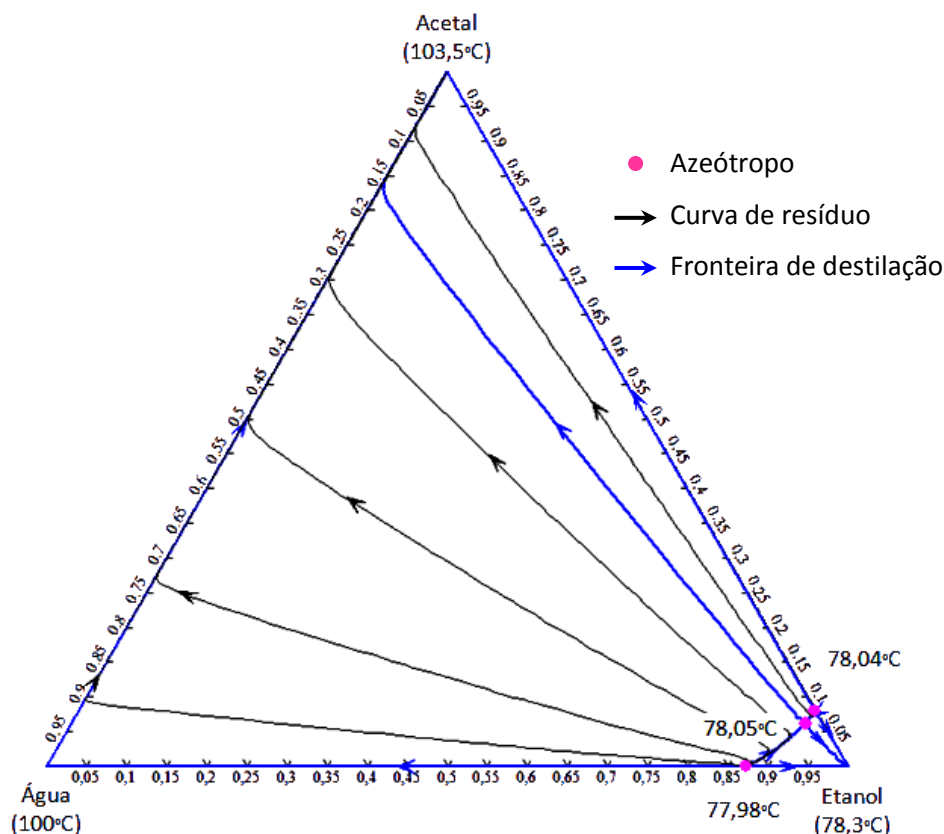


Figura 19 – RCM para o sistema EWA, a 1 atm, de acordo com o método Wilson, onde podem observar-se as temperaturas e composições dos pontos fixos.

3.2.4 Selecção do modelo termodinâmico

Uma vez que se verificaram disparidades na descrição do sistema ternário em estudo, quer através da revisão bibliográfica, quer utilizando o simulador Aspen Plus®, compararam-se os modelos termodinâmicos com dados experimentais de ELL e de ELV.

Comparação com dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido

Pretendia averiguar-se a existência de uma zona de imiscibilidade LL, para, dessa forma, poderem excluir-se dois métodos: os modelos Wilson e NRTL, por um lado, se os compostos fossem imiscíveis na totalidade da região de composições ternária, como previsto pelos mesmos; por outro lado, os métodos UNIFAC e UNIFAC DMD, caso se comprovasse a existência da zona de imiscibilidade LL. Assim, tendo-se evidenciado a existência de duas fases, compararam-se os resultados obtidos experimentalmente com as bases de dados UNIFAC LL (Figura 20.a), UNIFAC DMD (Figura 20.b) e UNIFAC (Figura 20.c) num diagrama ternário com as fronteiras de destilação.

Como pode observar-se na Figura 20.a, os resultados obtidos experimentalmente aproximam-se do método **UNIFAC-LL**, não havendo diferenças significativas entre ambos. De acordo com a Figura 20.b, para as composições em que experimentalmente se observou uma fase, o modelo **UNIFAC DMD** previa ainda a existência de duas fases. Por outro lado, o modelo **UNIFAC** (Figura 20.c) desadequa-se dos resultados obtidos para os ensaios 2 e 3, na medida em que se observam experimentalmente duas fases, numa gama alargada de composições em que o modelo UNIFAC prevê apenas uma. Quanto às experiências 5 e 6, a concordância entre os resultados obtidos laboratorialmente e os previstos teoricamente não é muito distinta para os dois modelos, mas o método UNIFAC DMD está mais próximo do que se verificou na prática. O ensaio 4, por sua vez, confirmou a previsão do modelo UNIFAC. Assim, o modelo que melhor se aproxima dos dados experimentais de equilíbrio do sistema acetal/água/etanol é o modelo **UNIFAC-LL**.

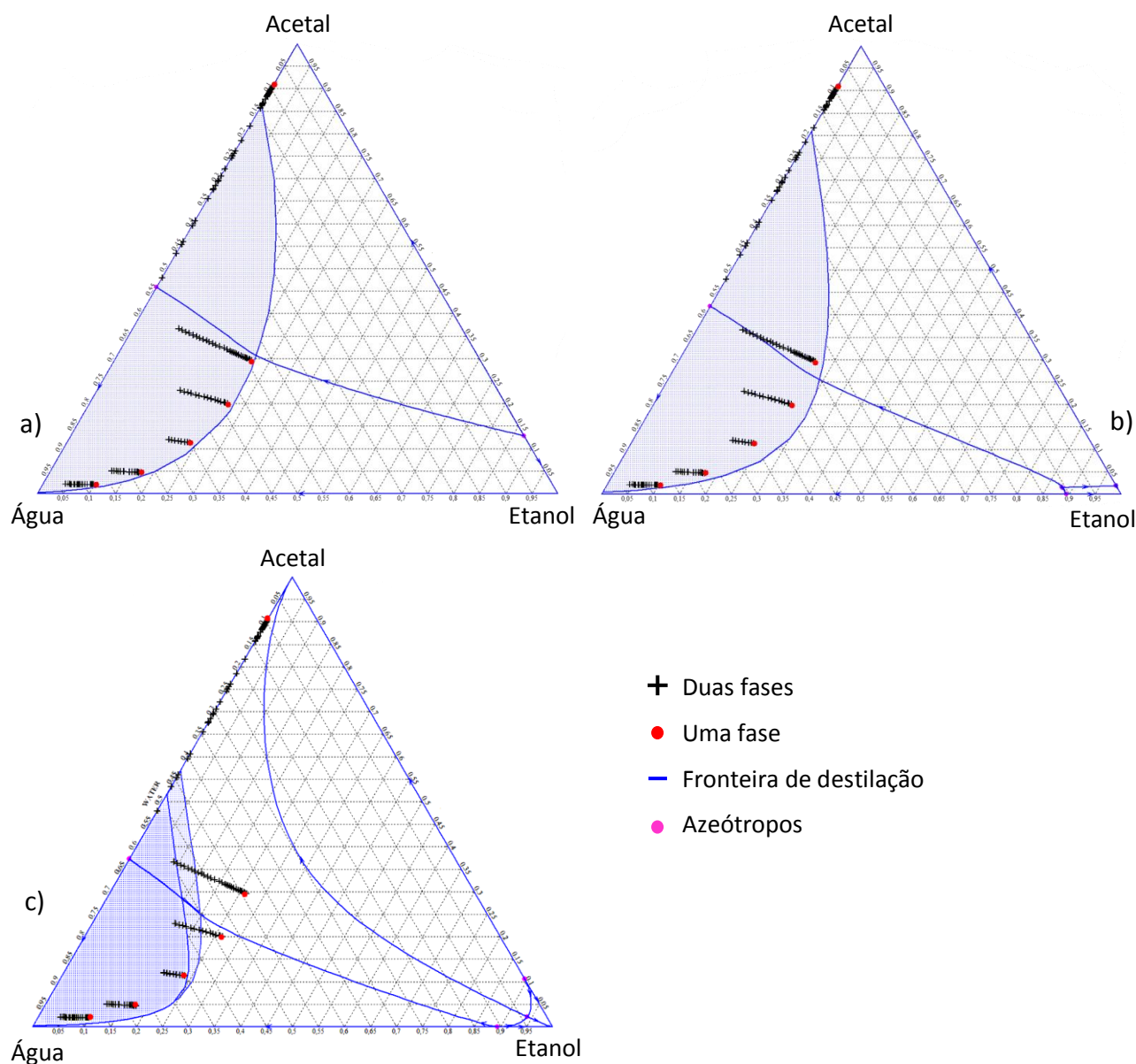


Figura 20 – Representação dos pontos experimentais nos RCM do sistema etanol/acetona/água, calculados pelo modelo UNIFAC, de acordo com diferentes bases de dados: a) UNIFAC-LL; b) UNIFAC-DMD; c) UNIFAC (região LL e região VLL).

É de salientar que na simulação das RCM podem-se definir as condições iniciais, podendo optar-se entre uma região de equilíbrio Líquido-Líquido ou Líquido-Líquido-Vapor em função do sistema em estudo. Na Figura 20.c, os resultados simulados pelas duas alternativas conduzem a duas zonas de imiscibilidade distintas, nenhuma das quais é concordante com os dados experimentais obtidos neste trabalho. A região de menor área diz respeito ao primeiro caso (LL) e a de área superior é obtida em relação ao último (LLV), para o modelo UNIFAC. A diferença encontrada pode ser justificada pelo uso de uma base de dados vapor-líquido no método UNIFAC, não prevê as não idealidades do sistema LL melhor descritas pelo método UNIFAC-LL.

Deve ter-se em conta a ocorrência de erros associados ao procedimento experimental que poderão também ter tido alguma influência nos resultados obtidos. As composições das soluções obtidas em todos os ensaios, no decorrer da actividade laboratorial, encontram-se no Anexo 1.

Comparação com dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor

Outra forma utilizada para avaliar qual dos métodos de contribuição de grupos descreve o sistema acetal/etanol/água é a determinação experimental das curvas de resíduo deste sistema.

Há diferenças significativas nos mapas de curvas de resíduo provocadas pelas diferenças na composição dos azeótropos ternário e binário acetal/etanol, relativamente a cada um dos métodos de contribuição de grupos analisados, o que origina regiões de destilação diferentes em cada um dos casos, resultando em diferentes configurações do processo de destilação. Como tal, é importante avaliar qual o modelo, UNIFAC ou UNIFAC DMD, que descreve melhor o comportamento do sistema em estudo. Ao determinar experimentalmente as curvas de resíduo, avalia-se a qual dos métodos correspondem. As composições dos ensaios preparados inseriram-se na região que melhor permite fazer a referida avaliação; esta região é a que engloba os azeótropos acetal/etanol, água/etanol e acetal/etanol/água.

Na Figura 21, são evidentes as diferenças entre os RCM, estando representadas as fronteiras de destilação e as composições azeotrópicas dos diferentes modelos. Na mesma Figura, é possível constatar que o modelo que mais se aproxima dos resultados obtidos é o modelo UNIFAC (Figura 21.a) uma vez que a zona de intersecção da fronteira de destilação com a linha binária etanol/acetal não é bem definida pelo modelo UNIFAC DMD (Figura 21.b) e a fronteira de destilação de intersecção com o azeótropo ternário apresenta uma variação muito acentuada nos casos dos modelos NRTL e WILSON (Figuras 21.c e b, respectivamente).

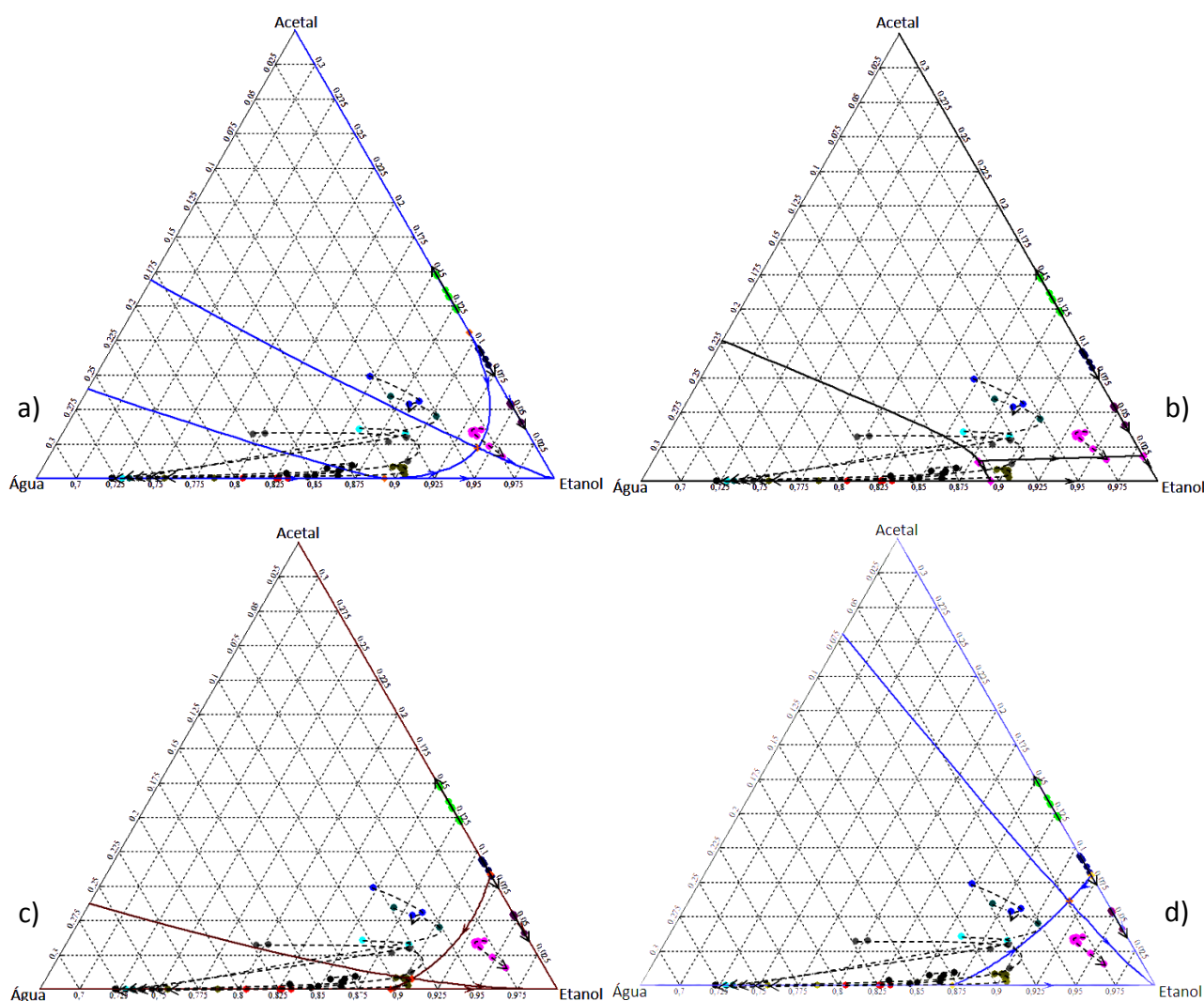


Figura 21 – Representação das RCM experimentais do sistema etanol/acetal/água nos diagramas ternários com as fronteiras de destilação calculadas por diferentes modelos: a) UNIFAC; b) UNIFAC DMD; c) NRTL e d) Wilson.

A localização do azeótropo ternário (da qual depende a localização das fronteiras de destilação), não está de acordo com a previsão de nenhum dos métodos, o que se verifica através da observação das fronteiras de destilação, sendo o modelo UNIFAC que se afasta menos dos resultados experimentais.

Nos RCM experimentais, as curvas de resíduo cruzam-se, o que não deveria acontecer. Por outro lado, analisando as composições das amostras de vapor obtido (Anexo 2), nem sempre há um equilíbrio vapor líquido, isto é, nem sempre o vapor é mais rico do que o líquido no componente mais volátil, como se estaria à espera.

Voltando às curvas de resíduo, a tendência geral do aumento de temperaturas é a que tentou ilustrar-se na Figura 21 com a utilização das setas, porém não foram representados todos os pontos obtidos laboratorialmente para cada curva de resíduo. Tal facto justifica-se por questões de apresentação de resultados. Na realidade, apesar da tendência global ter sido a ilustrada, houve algumas oscilações nas composições obtidas, que nem sempre aumentaram ou diminuíram de forma progressiva. O Anexo 2 contém todos os resultados obtidos.

Entre os motivos que poderão justificar a não concordância com o que foi teoricamente fundamentado, está a falta de agitação da mistura de destilação inicial. O equilíbrio vapor líquido para a obtenção das curvas de resíduo só poderá ser reproduzido se a mistura estiver agitada, o que não se verificou.

Pode também ter havido um sobreaquecimento do sistema visto que nem sempre se optou por um aquecimento lento e gradual da mistura ou poderão ainda ter ocorrido perdas devido a falhas no isolamento térmico do sistema de destilação.

Relativamente às temperaturas de ebulição medidas experimentalmente e às previstas teoricamente, verificou-se uma disparidade dos resultados (Anexo 2) o que poderia ter sido evitado com o uso de outro termómetro, inserido directamente no balão de destilação, para além do existente à entrada do condensador.

Analisando globalmente os dados experimentais e considerando que não são previstos com exactidão por nenhum modelo, aquele que se aproxima mais dos resultados obtidos laboratorialmente é o UNIFAC.

4 Simulação das colunas de destilação

Um processo de separação baseia-se na coexistência de pelo menos duas fases, dependendo da temperatura e pressão de operação (regra das fases: $F=C-P+2$, sendo F o número de graus de liberdade, C o número de componentes e P o número de fases em equilíbrio). No caso da destilação, estão presentes uma fase líquida e outra de vapor, com condições de pressão e temperatura semelhantes, verificando-se um limite máximo para a separação que é possível obter quando esta ocorre num único andar de destilação (Seader e Henley, 1998). Por outro lado, se o processo for repetido, ao remover e condensar o vapor da separação que ocorre num andar para outro e aplicando o mesmo procedimento ao líquido, sendo este também removido para e parcialmente vaporizado e assim sucessivamente, o grau de separação é maior. Desta forma, é possível atingir um grau de separação quase completo, considerando uma sequência de andares de equilíbrio (andares teóricos) numa coluna de destilação, que pode ser de enchimento ou composta por pratos, tendo-se, neste estudo considerado a última situação (Douglas, 1988; Doherty e Malone, 2001), esquematizada na Figura 22. São recicladas duas correntes à coluna:

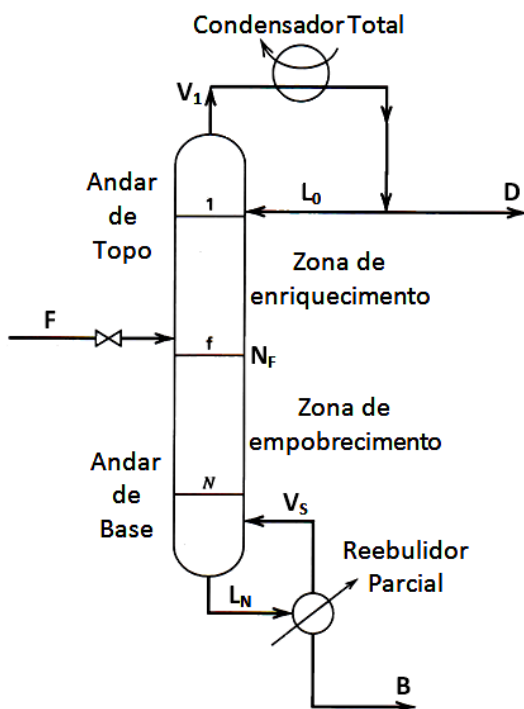


Figura 22 – Coluna de destilação [Adaptado de(Seader e Henley, 1998)].

(i) No topo, o vapor (V_1) pode ser parcial ou totalmente condensado por acção de um condensador parcial ou total, respectivamente (neste trabalho optou-se por um **condensador total**); parte da corrente líquida é reciclada à coluna (L_0), sendo a restante fracção obtida como produto de topo (**D**);

(ii) Na base, por meio de um **reebulidor parcial** vaporiza-se uma fracção da corrente líquida (L_N), que é reciclada à coluna (V_s); o líquido não vaporizado é recolhido como o produto de base (**B**).

A alimentação (**F**) ocorre num andar de alimentação (N_F), que divide a coluna em duas zonas, uma de enriquecimento, onde o vapor que percorre a coluna vai sendo sucessivamente mais rico no composto mais volátil, e outra de empobrecimento, na qual o líquido vai acumulando o composto menos volátil. Considerou-se, em todas as simulações, uma corrente F de **líquido saturado** (Smith 2005).

A razão entre L_0 e D (Razão de Refluxo – **R**) e o número de andares teóricos (**N**) são dois factores cujos casos limite

permitem compreender o processo de destilação. Propõe-se a análise do caso mais simples, uma separação binária, através do método gráfico de McCabe-Thiele, que permite determinar não só os valores de N e R , mas também os valores de N_{\min} e R_{\min} .

O método referido baseia-se na representação gráfica das equações de balanço material das zonas de enriquecimento e empobrecimento como linhas de operação do diagrama composição-composição. O valor de N pode ser determinado contando os degraus de intersecção com as linhas de operação e de equilíbrio (Figura 23).

O valor de R está compreendido entre um limite inferior, R_{\min} , e um valor máximo, infinito, que corresponde à situação de refluxo total onde a corrente V_1 é totalmente condensada e reciclada ao andar de topo, não sendo obtido destilado (**D**). R_{\min} determina até quanto pode ser reduzido o refluxo à coluna e corresponde a

um valor de N infinito. Na figura 23.b, está representada esta situação, sendo R_{\min} determinado pela intersecção das linhas de operação com a linha de equilíbrio.

O número de andares mínimo, correspondente a uma razão de refluxo de valor infinito, representa a situação em que ambas as linhas de operação coincidem e são dadas pela equação $y = x$ (Figura 23.a).

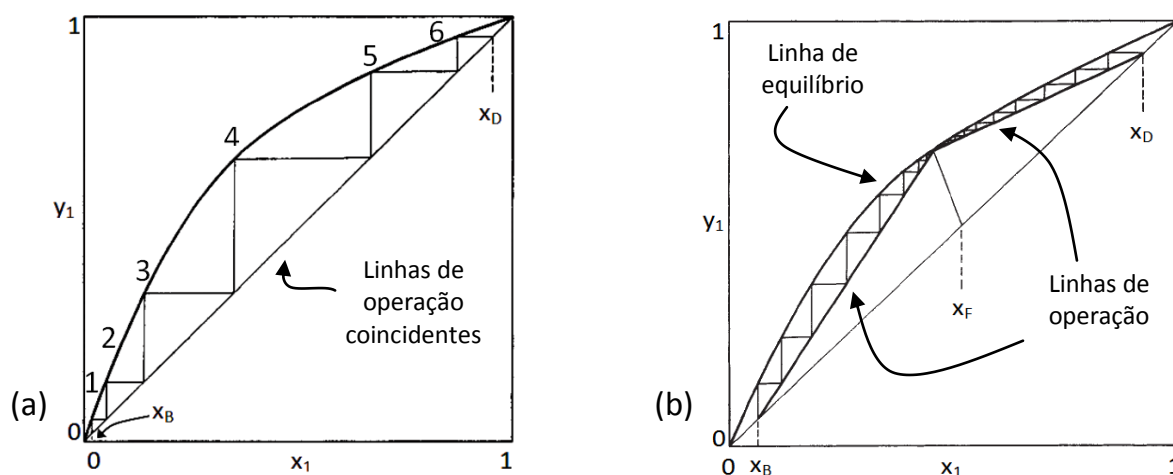


Figura 23 – Método de McCabe-Thiele para a determinação: (a) do número mínimo de andares de equilíbrio, em condição de refluxo total (b) e da razão mínima de refluxo, para um número de andares infinito (Seader e Henley 1998).

O projecto de uma unidade de destilação baseia-se na determinação dos parâmetros relativos ao grau de separação necessário para uma corrente F de composição, temperatura e caudal conhecidos, nomeadamente as dimensões da coluna e a razão de refluxo. Sabe-se que, à medida que R aumenta, N diminui, o que origina menores custos de equipamento instalado (Custos de Capital) e maiores custos associados aos fluidos de transferência de calor do condensador e reebulidor (Custos de Operação).

necessário, então encontrar um compromisso entre os dois parâmetros (N e R), de maneira a assegurar a separação pretendida. Como ilustrado na Figura 24, a Razão Óptima de Refluxo ($R_{\text{óptimo}}$) acontece a soma dos Custos de Operação e de Capital (Custo Total) apresenta um mínimo. Para tal, a pressão de operação, o número de andares teóricos, as condições de alimentação (temperatura, composição e caudal) e andar de alimentação foram as variáveis de optimização consideradas, tendo sido manipuladas até obtenção da configuração óptima de destilação.

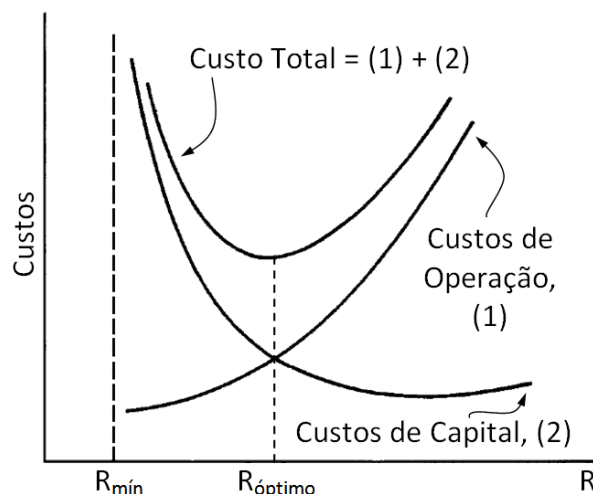


Figura 24 – Variação dos custos de operação e de capital com a razão de refluxo e localização do valor ótimo de razão de refluxo que minimiza os custos totais [Adaptado de(Peters et al., 2003)].

4.1 Coluna de destilação do extracto

4.1.1 Destilação binária: Etanol/água

Os diagramas da Figura 25 permitiram a análise do sistema binário etanol/água (E/W) e do respectivo azeótropo: trata-se de um azeótropo de mínimo (Figura 25.a), de composição molar (89,3/10,7)% a $78,0^\circ\text{C}$, de acordo com o modelo termodinâmico UNIFAC.

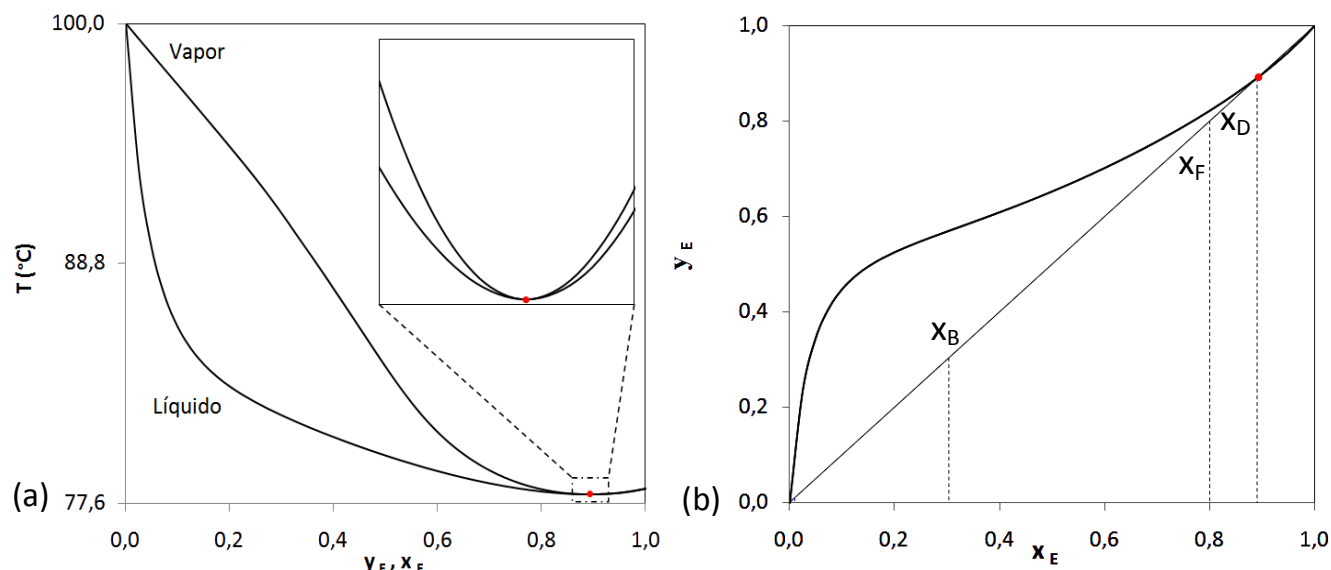


Figura 25 – Diagramas de fases isobáricos para a mistura de etanol (E) e água (W) a 1 atm: (a) diagrama temperatura-composição; (b) diagrama composição-composição, com a representação do ponto azeotrópico.

Simulou-se a unidade de cálculo aproximado (**DSTWU**) a qual, apesar de não ser a mais adequada para misturas ideais, permite analisar o comportamento da unidade de destilação, em termos de condições de operação, desempenho e dimensões de equipamento. Pretendia obter-se valores aproximados com o intuito de serem introduzidos, posteriormente, numa unidade de simulação rigorosa.

Caso Base (**EWs**)

Os resultados da simulação óptima do caso base, à pressão de 1 atm, para uma alimentação de (80/20)% de E/W, encontram-se representados na Figura 26, tendo-se obtido uma coluna com 8212 andares. Estes não correspondem a uma destilação possível já que representam um número de andares infinito, necessário para a obtenção da composição azeotrópica no produto D (x_D , na Figura 25.b) a partir de x_F . Não se obteve um produto B com pureza superior a 70% no composto mais pesado (x_B , na mesma Figura).

A partir do cenário **EWs**, pretendeu caracterizar-se o sistema e compreender as suas limitações, tendo-se começado por analisar a influência da recuperação do composto mais leve (rec_{LK}).

Diminuindo a recuperação de etanol no produto D, a composição da corrente afasta-se do ponto azeotrópico, registando-se uma diminuição de cerca de 96% no número de andares (**r3**), se a recuperação fixada for de 90%, em vez de 94% do caso base. Esta variação pode ser verificada na Tabela 5, bem como o aumento de R com a diminuição do número de andares; associada ao aumento da razão de refluxo, verifica-se o aumento do consumo energético dos equipamentos de transferência de calor.

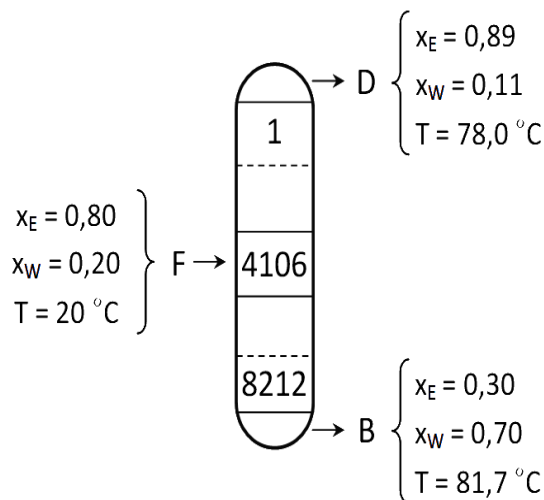


Figura 26 – Resultados obtidos com o simulador Aspen Plus®, para o caso **EWs**, à pressão de 1 atm, recorrendo ao método UNIFAC.

Tabela 5- Efeito da variação da recuperação de etanol no número de andares e razão de refluxo da coluna de destilação

Parâmetros	EWs	r1	r2	r3
rec_{LK} (%)	94	93	92	90
$x_{E,D}$ (%)	89,3	89,2	89,1	88,9
N	8212	1221	631	300
R	0,262	0,353	0,441	0,606
Consumo de Energia (MW)	6,5	6,8	7,2	7,8

Influência da pressão

Recorrendo ao diagrama binário de composição-composição (a 1 atm) da Figura 25.b, este foi obtido a diferentes condições de pressão, podendo comparar-se os resultados obtidos na Figura 27. Quando a pressão aumenta, observa-se a diminuição da fracção molar de etanol na composição do azeótropo, sugerindo que é possível obter-se um produto de topo tanto mais rico em etanol, quanto menor for a pressão; no entanto, operar a pressões reduzidas acarreta custos que poderão ser significativos.

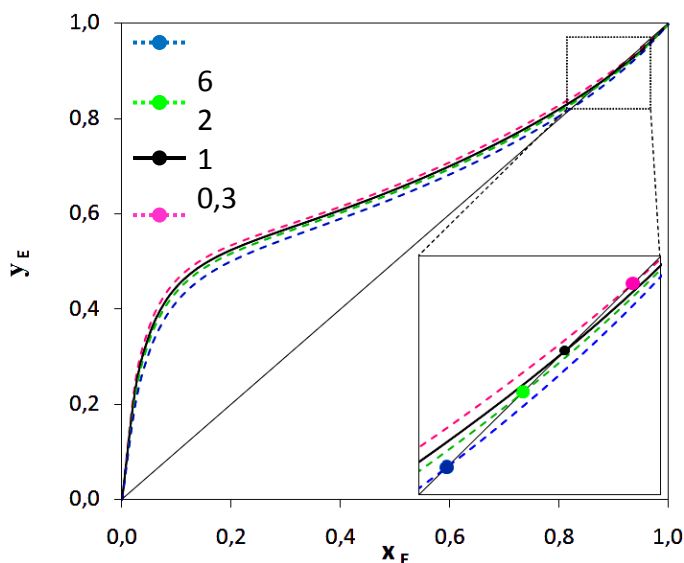


Figura 27 – Diagrama binário de composição-composição para sistema EW, de acordo com o modelo UNIFAc, a diferentes pressões, em atm.

Nas simulações *shortcut* DSTWU, considerou-se a mesma pressão de operação para ambos os equipamentos de transferência de calor. No caso base **EWs**, a pressão considerada foi de 1 atm, tendo-se efectuado simulações a 0,3 atm e a 2 atm com o intuito de confirmar a variação constatada no diagrama da Figura 27. Analisando os resultados obtidos (Tabela 6), o caso **p2**, é notoriamente desvantajoso sendo menor a fracção de etanol obtida na corrente D (87%) associada a um maior consumo energético, apesar da separação ser conseguida num menor número de andares. Comparando **p1** e **EWs**, para uma pressão de 0,3 atm, a mesma fracção de etanol é obtida na corrente D, mas com 42 andares apenas, sendo o consumo energético de 6,4MW idêntico. Tal como

anteriormente, o aumento de consumo energético reflecte-se num aumento da razão de refluxo, sendo de salientar, contudo, que os consumos energéticos dizem apenas respeito ao condensador e reebulidor, não incluindo os equipamentos necessários à variação das condições de pressão.

Tabela 6 – Número de andares e composições das correntes de extracto e refinado, para diferentes pressões de operação da coluna.

Parâmetros	p1	EWs	p2
P (atm)	0,3	1	2
$x_{E,D}$	89,3	89,3	87,0
N	42	8212	1160
R	0,25	0,26	1,69
Energia Consumida (MW)	6,4	6,5	10,75

Influência da temperatura

Relativamente às condições do caso **EWs**, alterou-se a temperatura de alimentação da coluna para a temperatura de ebulição da mistura, estando os resultados obtidos representados na Tabela 7. Observa-se que a temperatura à qual a alimentação é introduzida na coluna influencia os consumos energéticos do condensador e reebulidor uma vez que um aumento da temperatura diminui o consumo energético do reebulidor, aumentando a energia requerida pelo condensador para efectuar a mesma separação (N e $x_{E,D}$ mantêm-se constantes). A razão de refluxo acompanha o consumo do condensador.

Tabela 7 – Resultados obtidos com o simulador Aspen Plus®, para diferentes temperaturas de alimentação, recorrendo ao método UNIFAC, com destaque para os consumos energéticos, em MW.

Simulações	T (°C)	$x_{E,D}$	N	R	$E_{\text{condensador}}$	$E_{\text{reebulidor}}$	$E_{\text{permutador}}$	E_{Total}
EWs	20	89,3	8212	0,26	3,0	3,5	-	6,5
t1	78,2			0,68	4,0	2,8	1,7	8,4

Poderia ser vantajoso encontrar uma solução que conduzisse a um compromisso energético, no caso de se verificar integração energética de um dos equipamentos, ou seja, se houvesse disponível uma corrente de outra instalação que pudesse funcionar como fluido de aquecimento do reebulidor a situação óptima passaria, então, pela minimização do consumo do condensador. No estudo actual, não faz sentido determinar a temperatura que minimiza os custos energéticos globais da coluna uma vez que a alimentação está disponível a 20 °C, o que significa que é necessário acrescentar o consumo de um permutador de calor que aqueça a corrente à temperatura desejada (Figura 28); no caso de **t1**, 1,7 MW para além dos consumos já contemplados não resultam numa situação óptima de destilação.

A energia necessária para aquecer a corrente de 20,0 °C até 78,2 °C foi determinada através do método aproximado disponível no simulador Aspen Plus®.

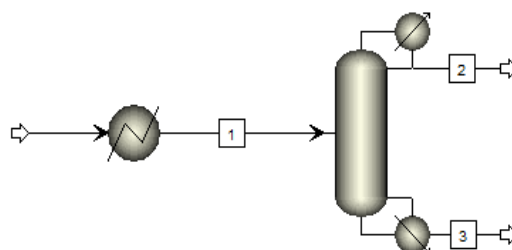


Figura 28 – Associação de um permutador de calor à coluna de destilação, no simulador Aspen Plus®.

Simulação óptima (EW_r)

Com os resultados obtidos no caso base **EWs** e tendo em conta as limitações da separação E/W, simulou-se a destilação através do método rigoroso disponível no Aspen Plus®, a subrotina **RadFrac**. Nesta fase, são efectuados cálculos andar-andar na coluna de destilação, tendo-se considerado uma pressão de operação constante ao longo da coluna e desprezado, assim, o efeito da variação da queda de pressão (Seider et al., 1998; Smith, 2005)

A simulação rigorosa da destilação, **EW_r**, permite obter água no produto de base com uma pureza de 98%, através de uma coluna de 57 andares (Figura 29.a) com um consumo total de energia de 15,41 MW; a Figura 29.b ilustra o perfil de composições molares ao longo da coluna, à pressão de 1 atm.

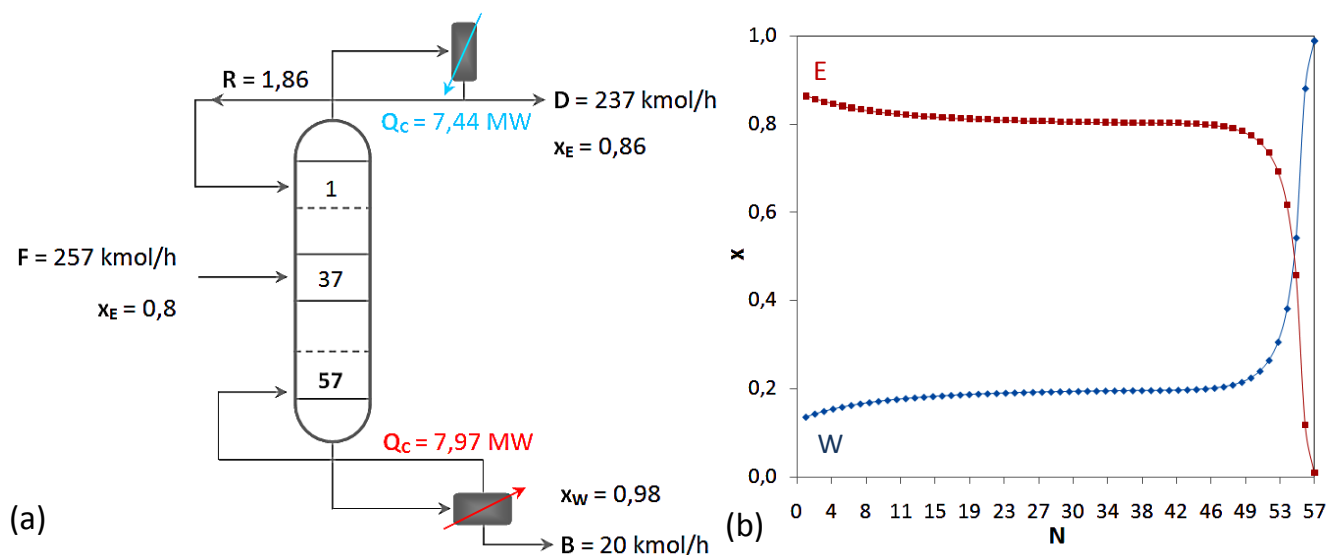


Figura 29 – Resultados obtidos com o simulador Aspen Plus®, para o caso **EW_r**, à pressão de 1 atm, recorrendo ao método UNIFAC: (a) características da coluna e (b) perfil de composições molares de E/W em função do número de andares, N.

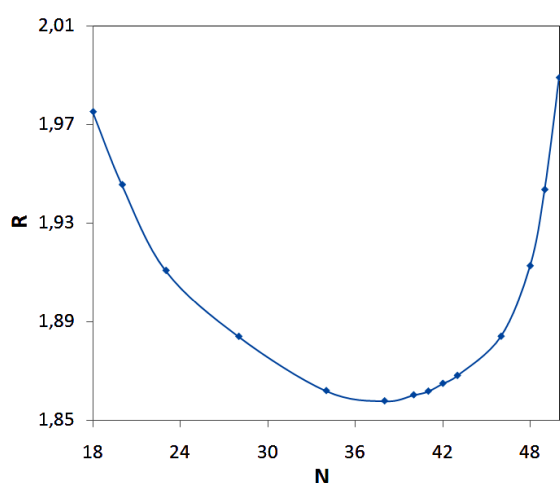


Figura 30 – Variação da razão de refluxo em função do andar de alimentação, para uma coluna com 57 andares teóricos.

Para **EW_r**, avaliou-se o andar óptimo de alimentação (Figura 30), sendo que alimentando a coluna no andar 37 minimiza-se R, o que representa menor consumo energético.

Uma vez que nas simulações através de métodos *shortcut* se verificou que poderia ser vantajoso operar a coluna a pressões reduzidas (0,3 atm), simulou-se também uma coluna através do método rigoroso, nas condições referidas, tendo como ponto de partida o caso base **EW_r**. Os resultados obtidos encontram-se representados na Tabela 8, sendo possível obter água em B com uma pureza superior e menores consumos energéticos; no entanto, estes factores não são suficientes para concluir se seria vantajoso o caso **p0,3** já que não se incluem os custos relativos ao abaixamento de pressão.

Tabela 8 – Número de andares e composições das correntes de extracto e refinado, para diferentes pressões de operação da coluna.

Parâmetros	EW _r	p0,3
P (atm)	1	0,3
x _{E,D}	86	86
x _{E,B}	0,02	0,01
N	57	39
R	1,86	1,61
Energia Consumida (MW)	15,4	14,5

4.1.2 Destilação ternária: Etanol/água/acetal

Operando o SMBR com critérios de pureza reduzidos, a corrente de extracto é obtida com 1% de acetal, para além 80% de etanol e 19% de água. Simulou-se uma coluna de destilação nestas condições recorrendo-se ao modelo RadFrac.

Simulação óptima **EWA_r**

Deste modo, obteve-se um produto D com uma pureza de água muito próxima de 100%, numa coluna com 23 andares e um valor de R de 1,8, sendo os consumos energéticos globais de 15,73 MW,, situação representada na Figura 31.a. O perfil de composições molares da fase líquida, para cada andar de equilíbrio, obtido pelo simulador, recorrendo ao método UNIFAC, é ilustrado na Figura 31.b.

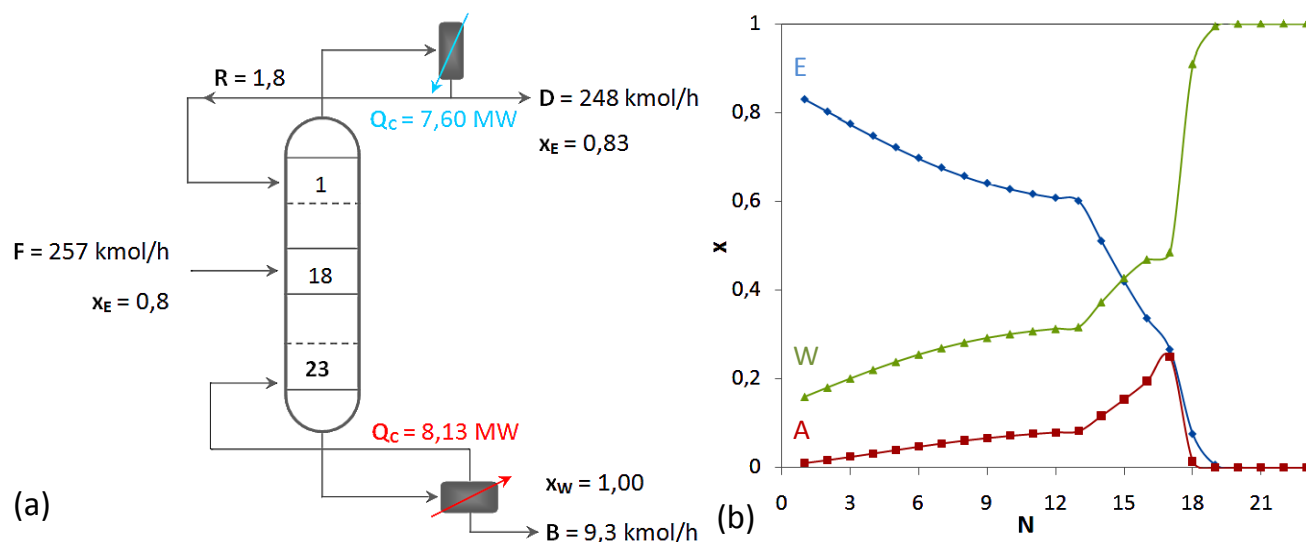


Figura 31 – Resultados obtidos com o simulador Aspen Plus®, para o caso **EWA_r**, à pressão de 1 atm, recorrendo ao método UNIFAC: (a) características da coluna e (b) perfil de composições molares de E/W/A em função do número de andares, N.

Representando o perfil de composições no RCM (modelo UNIFAC), as composições obtidas no topo (x_D) e na base (x_B) situam-se na mesma curva de resíduo, como se pode constatar na Figura 32.

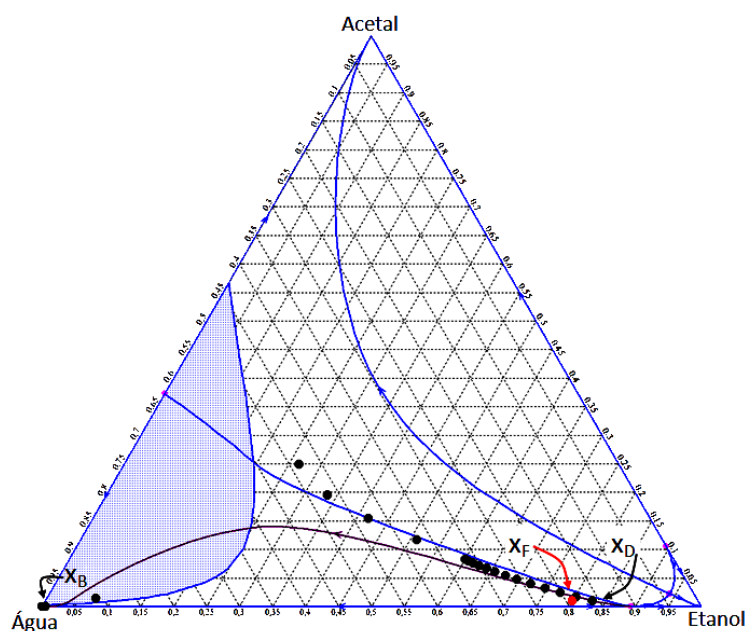


Figura 32 – RCM, determinado pelo método UNIFAC a 1 atm, e perfil de composições molares da fase líquida do sistema EWA, ao longo da coluna, para as condições de **EWA_r**.

Comparando as duas simulações rigorosas das situações óptimas da coluna de extracto, de composições binária e ternária (Tabela 9), verifica-se que é possível obter uma coluna com menos 34 andares, se a corrente proveniente do SMBR contiver 1% de acetal. Não há uma alteração significativa nos parâmetros da coluna, apesar do consumo energético aumentar cerca de 2% o qual não será um aumento significativo comparativamente com a diminuição de N.

Tabela 9 – Resultados obtidos com o simulador Aspen Plus®, para diferentes composições de alimentação, recorrendo ao método UNIFAC.

Parâmetros	EW _r	EW _{Ar}
$x_{E,F}$	0,80	0,80
$x_{A,F}$	-	0,01
$x_{W,F}$	0,20	0,19
$x_{W,B}$	0,99	1,00
N	57	23
R	1,86	1,80
Energia consumida (MW)	15,41	15,73

Influência da Pressão

Avaliou-se anteriormente o efeito da pressão no azeótropo etanol/água, verificando-se que uma diminuição de pressão desloca este ponto no sentido de conter uma menor quantidade de água. Este fenómeno de sensibilidade à pressão é válido, não só para o azeótropo binário, mas, em relação à mistura ternária, também para as regiões de destilação. Na figura 33, pode observar-se que uma diminuição da pressão para 0,3 atm afecta a composição dos azeótropos da mistura ternária, alterando as fronteiras de destilação, o que resulta num RCM com duas regiões de destilação, em vez das cinco que constituem o RCM a 1 atm. Assim, alterando a pressão de operação da coluna **EW_{Ar}** de 1 atm para 0,3 atm poderia permitir obter um produto de topo com maior pureza de etanol, para reciclo à unidade de SMBR.

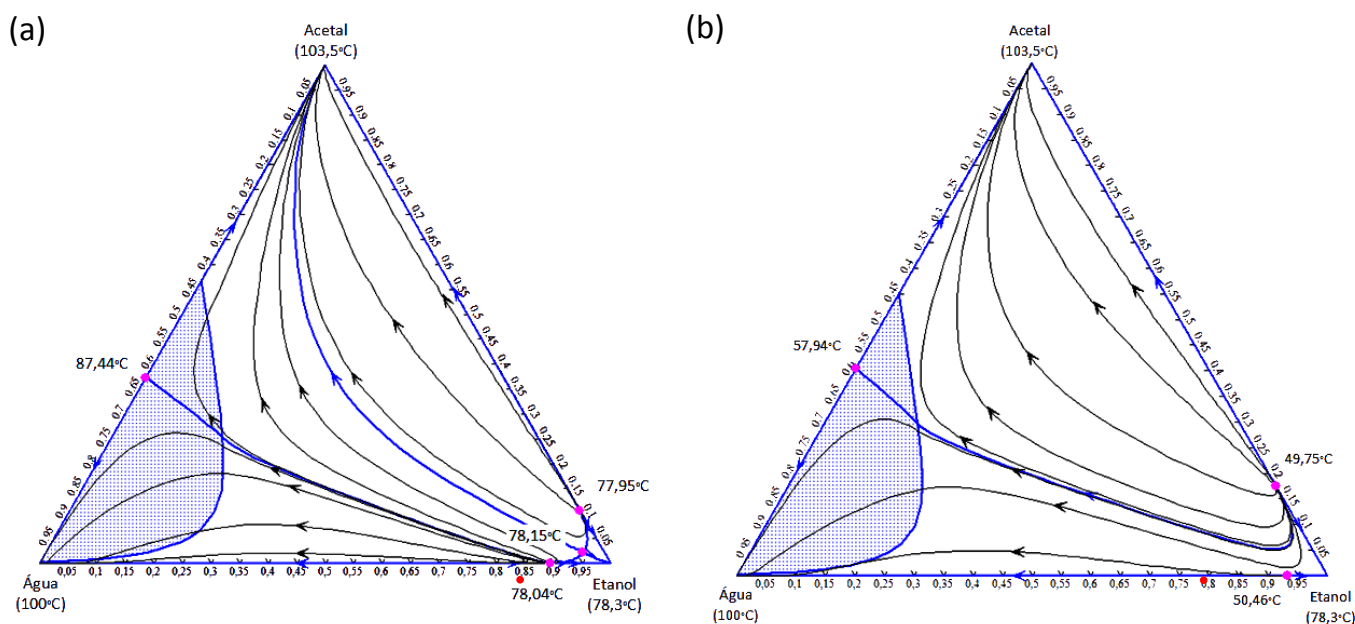


Figura 33 – RCM determinados a diferentes condições de pressão, para o sistema EWA: a) modelo UNIFAC, a 1atm; b) modelo UNIFAC, a 0,3 atm.

Aumentando a pressão de operação do sistema (Figura 34) para 3 atm, obtêm-se também duas regiões de destilação, em vez de cinco, no entanto, a composição da corrente de extracto está localizada numa região de composições que não apresenta variações significativas a este aumento de pressão, mantendo-se praticamente inalterada.

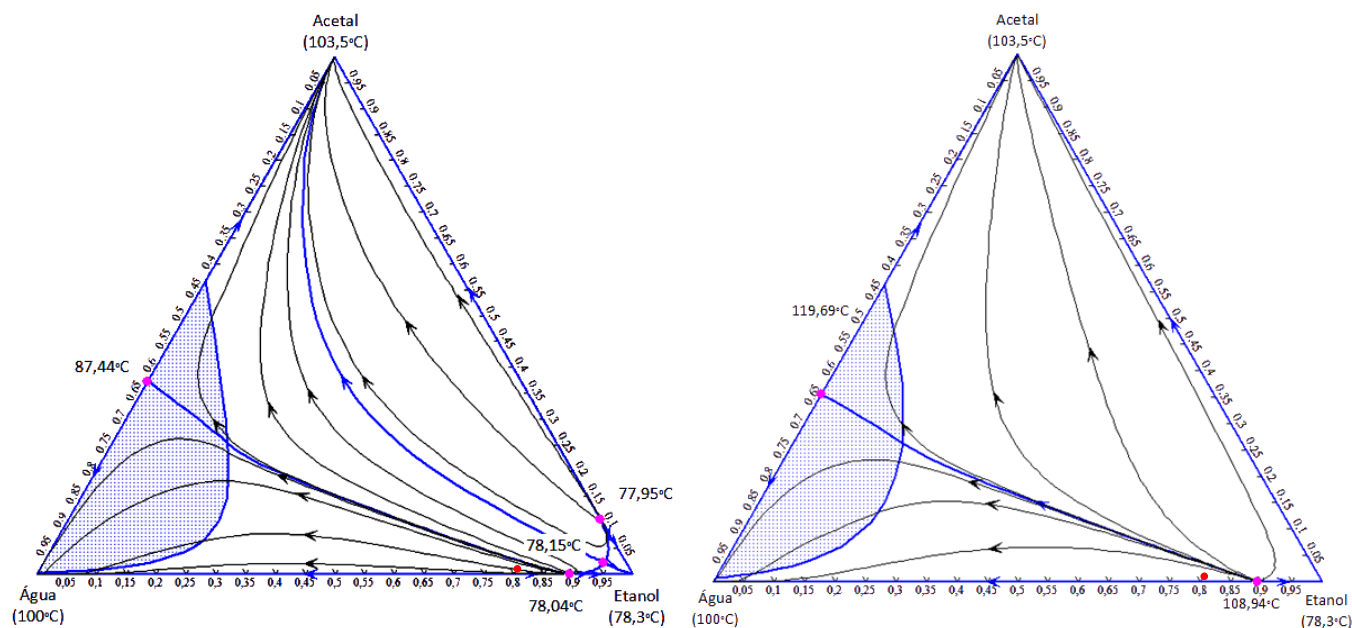


Figura 34 – RCM determinados a diferentes condições de pressão, para o sistema EWA: a) modelo UNIFAC, a 1atm; b) modelo UNIFAC, a 3 atm.

4.2 Coluna de Refinado

4.2.1 Destilação binária: Etanol/acetal

Os diagramas da Figura 35 permitem a análise do sistema binário etanol/acetal (E/A) e do respectivo azeótropo: trata-se de um azeótropo de mínimo (Figura 35.a), de composição molar (89,4/10,6)% a 78,0 °C, de acordo com o modelo termodinâmico UNIFAC.

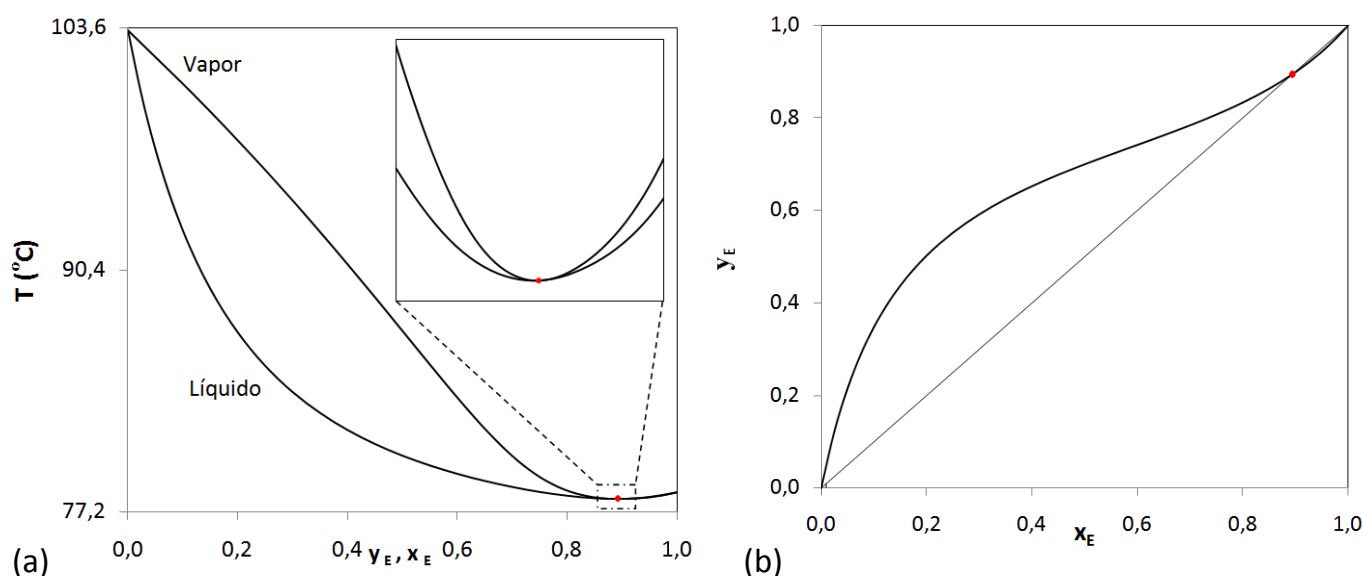


Figura 35 – Diagramas de fases isobáricos para a mistura de etanol (E) e acetal (A) a 1 atm: (a) diagrama temperatura-composição; (b) diagrama composição-composição, com a representação do ponto azeotrópico.

Caso Base (EAs)

Os resultados da simulação otimizada, à pressão de 1 atm, para uma alimentação de (45/55)% de E/A, encontram-se representados na Figura 36, tendo-se obtido uma coluna com 495 andares e uma razão de refluxo de 1,1. O número de andares obtido não corresponde a uma situação real, mas a um número de andares infinito, necessário para a obtenção da composição azeotrópica no produto D. Obteve-se um produto B com uma pureza de 99% no composto mais pesado (acetato).

A partir do cenário **EAs**, analisou-se a influência da recuperação do composto mais leve (rec_{LK}), nos parâmetros da coluna.

Diminuindo a recuperação de etanol no produto D, a composição da corrente afasta-se do ponto azeotrópico, registrando-se uma diminuição de cerca de 77% no número de andares (**Rec1**), se a recuperação fixada for de 90%, em vez de 99% do caso base. Esta variação pode ser verificada na Tabela 10, bem como o aumento de R com a diminuição do número de andares; associada ao aumento da razão de refluxo, verifica-se a diminuição do consumo energético dos equipamentos de transferência de calor.

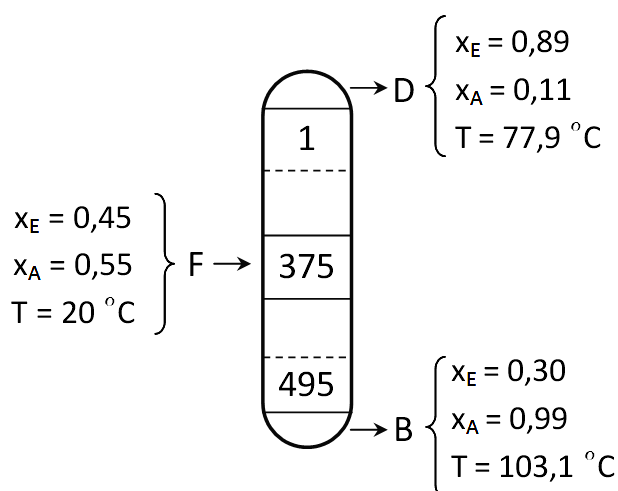


Figura 36 – Resultados obtidos com o simulador Aspen Plus®, para o caso **EAs**, à pressão de 1 atm, recorrendo ao método UNIFAC.

Tabela 10 - Efeito da variação da recuperação de etanol no número de andares e razão de refluxo da coluna de destilação

Parâmetros	EAs	Rec1
rec_{LK} (%)	99	90
$x_{E,D}$ (%)	89,0	88,0
N	495	112
R	1,1	1,2
Consumo de Energia (MW)	2,9	2,7

Influência da pressão

Recorrendo ao diagrama binário de composição-composição (a 1 atm) da Figura 35.b, este foi obtido a diferentes condições de pressão, podendo comparar-se os resultados obtidos na Figura 37. Quando a pressão aumenta, verifica-se um aumento da fracção molar de etanol na composição do azeótropo (Figura 37). Como tal, consegue obter-se um produto de topo tanto mais rico em etanol, quanto maior for a pressão, resultados comprovados nos resultados da simulação (Tabela 11), obtendo-se uma coluna de 39 andares para as mesmas condições **EAs**, mas a 3 atm; operando a 0,3 atm, o destilado apresenta 18% de água (composição molar). Os consumos de energia, para cada uma das situações, não apresentam variações muito acentuadas.

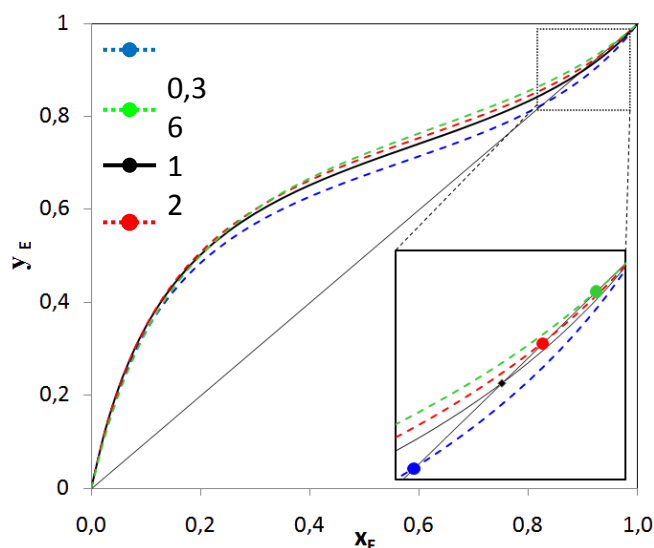


Figura 37 – Diagrama binário de composição-composição para sistema EA, de acordo com o modelo UNIFAc, a diferentes pressões, em atm.

Tabela 11 – Número de andares e composições das correntes de extracto e refinado, para diferentes pressões de operação da coluna.

Parâmetros	P1	EAs	P2
P (atm)	0,3	1	3
x _{E,D}	81,8	89,0	89,0
N	223	495	39
R	0,84	1,1	0,88
Energia Consumida (MW)	2,67	2,88	2,73

Influência da temperatura

Relativamente ao efeito da variação da temperatura, ocorre o mesmo que no caso estudado **EWs**. Observa-se que a temperatura à qual a alimentação é introduzida na coluna influencia os consumos energéticos do condensador e reebulidor uma vez que um aumento da temperatura diminui o consumo energético do reebulidor, aumentando a energia requerida pelo condensador para efectuar a mesma separação (N e $x_{E,D}$ mantêm-se constantes). A razão de refluxo acompanha o consumo do condensador.

Tabela 12 – Resultados obtidos com o simulador Aspen Plus®, para diferentes temperaturas de alimentação, recorrendo ao método UNIFAC, com destaque para os consumos energéticos, em MW.

Simulações	T (°C)	$x_{E,D}$	N	R	$E_{\text{condensador}}$	$E_{\text{freebulidor}}$	$E_{\text{permutador}}$	E_{Total}
EAs	20	89	495	1,1	1,24	1,64	-	2,88
T1	81			1.3	1.39	1.43	0.36	3.18

Poderia ser vantajoso encontrar uma solução que conduzisse a um compromisso energético, no caso de se verificar integração energética de um dos equipamentos, não fazendo sentido, no estudo actual determinar a temperatura que minimiza os custos energéticos globais da coluna uma vez que a alimentação está

disponível a 20 °C. Os resultados obtidos na simulação **EAs** foram introduzidos como estimativa inicial da simulação rigorosa, **EAr**.

Condições ótimas (**EAr**)

A simulação rigorosa da destilação, **EAr**, permite obter água no produto de base com uma pureza de 99%, através de uma coluna de 48 andares (Figura 38.a) com um consumo total de energia de 4,67 MW; a Figura 38.b ilustra as composições molares ao longo da coluna, à pressão de 1 atm.

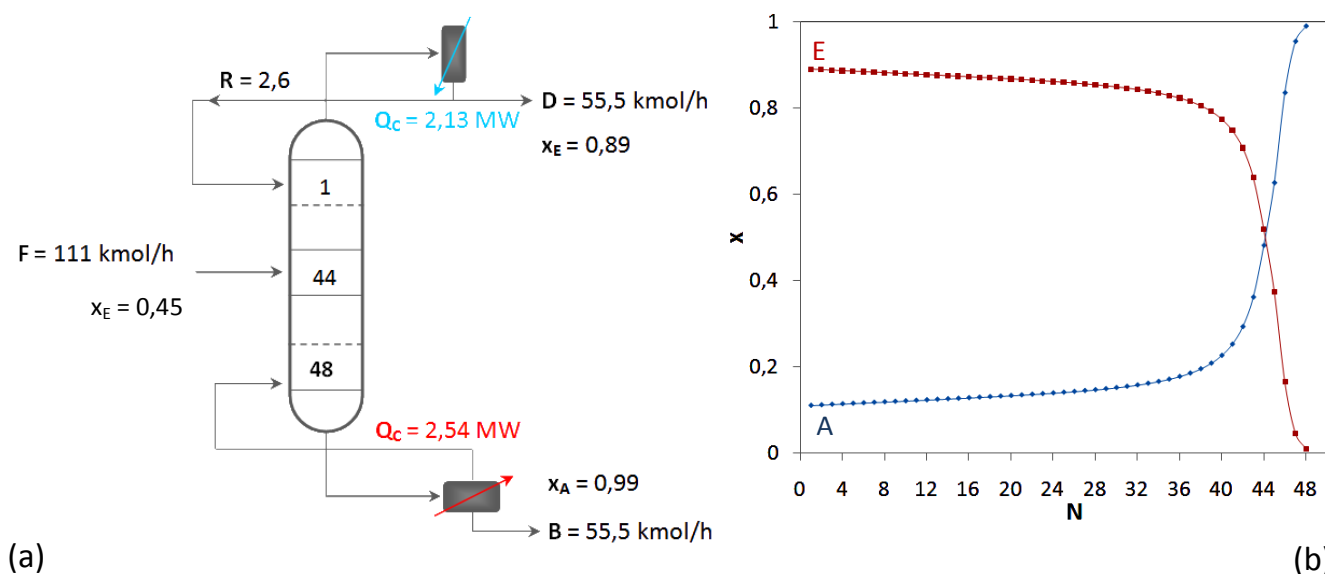


Figura 38 – Resultados obtidos com o simulador Aspen Plus®, para o caso **EAr**, à pressão de 1 atm, recorrendo ao método UNIFAC: (a) características da coluna e (b) perfil de composições molares de E/A em função do número de andares, N.

4.2.2 Destilação ternária: Etanol/ acetal/água

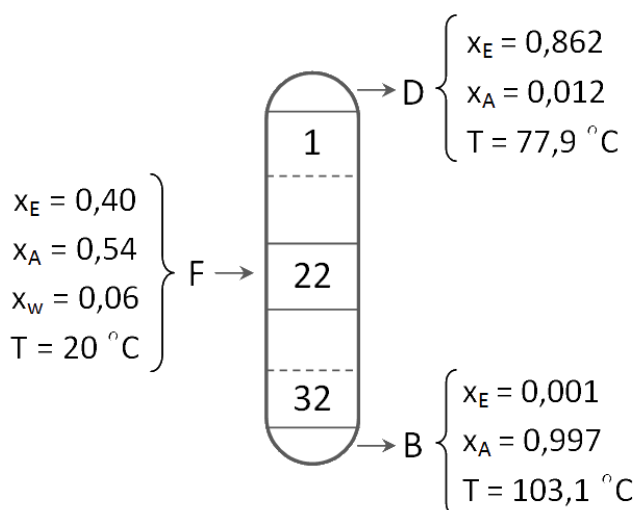


Figura 39 – Resultados obtidos com o simulador Aspen Plus®, para o caso **EAWs**, à pressão de 1 atm, recorrendo ao método UNIFAC.

Da mesma forma que para a corrente de extracto, operando o SMBR com menores critérios de pureza, a corrente de refinado poderá conter 6% de água, para além de 40% de etanol e 54% de acetal. Os resultados desta simulação preliminar, **EAWs**, encontram-se na Figura 39, tendo-se obtido uma coluna de 32 andares e uma razão de refluxo de 1,33.

Avaliando a influência da variação da composição da alimentação, uma diminuição da fracção molar de acetal na alimentação (Tabela 11), acompanhada por um aumento da composição de água, permite obter uma separação através de uma coluna de 25 andares, associada a uma razão de refluxo de 0,93; se, por outro lado, aumentarmos a fracção molar de etanol na alimentação, a separação tem lugar numa coluna de destilação de 74 andares teóricos. Em

qualquer uma das situações analisadas, a recuperação de acetal na corrente de base apresentou uma variação diminuta, sendo que a composição da alimentação é significativa já que se obtêm variações de números de andares significativas.

Influência da pressão

Avaliou-se anteriormente o efeito da pressão no azeótropo etanol/acetato, verificando-se que um aumento da pressão desloca este ponto no sentido de conter uma menor quantidade de acetato. Este fenómeno de sensibilidade à pressão é válido, não só para o azeótropo binário, mas também para as regiões de destilação, em relação à mistura ternária. Na figura 33, pode observar-se que uma diminuição da pressão para 0,3 atm afecta a composição dos azeótropos da mistura ternária, alterando as fronteiras de destilação, o que resulta num RCM com duas regiões de destilação, em vez das cinco que constituem o RCM a 1 atm. No entanto, a situação mais vantajosa é a de aumento da pressão para 3 atm, à qual ocorre o azeótropo E/A. Assim, alterando a pressão de operação da coluna **EWAs** de 1 atm para 3 atm poderia obter-se acetato puro como produto de base e etanol também puro como produto de topo, para reciclo à unidade de SMBR.

Tabela 13 – Condições operatórias para diferentes pressões de operação da coluna.

Parâmetros	P1	EWs	P2
P (atm)	0,3	1	2
X_{A,B}	98,5	99,7	99,9
N	38	32	31
R	1,72	1,33	1,19
Energia Consumida (MW)	3,04	2,74	2,68

Variando apenas a pressão, em relação ao caso **EWAs**, mantendo-se constante a recuperação de etanol que se pretende obter, a situação de um aumento de pressão para 2 atm (**P2**, na Tabela 13) não apresenta diferenças significativas nos parâmetros da coluna, apesar de se registar uma diminuição do consumo energético e uma diminuição do número de andares.

Influência da temperatura

A variação da temperatura da corrente de alimentação originou o mesmo que foi verificado em situações anteriores já descritas: uma vez que a alimentação está disponível a 20 °C, não faz sentido avaliar a temperatura óptima de alimentação da coluna, uma vez que o aquecimento desta corrente acresce custos ao sistema.

Caso óptimo (EAWr)

A simulação rigorosa da destilação, **EAWr** tendo como condições iniciais os resultados de **EWAs**, permite obter acetato no produto de base com uma pureza próxima de 100%, através de uma coluna de 28 andares (Figura 40.a) com um consumo total de energia de 3,62 MW; a Figura 28.b ilustra as composições molares ao longo da coluna, à pressão de 1 atm.

Os resultados das simulações encontram-se em maior detalhe no Anexo 3, bem como os modelos DSTWU e RadFrac do simulador utilizado (Anexos 5 e 6).

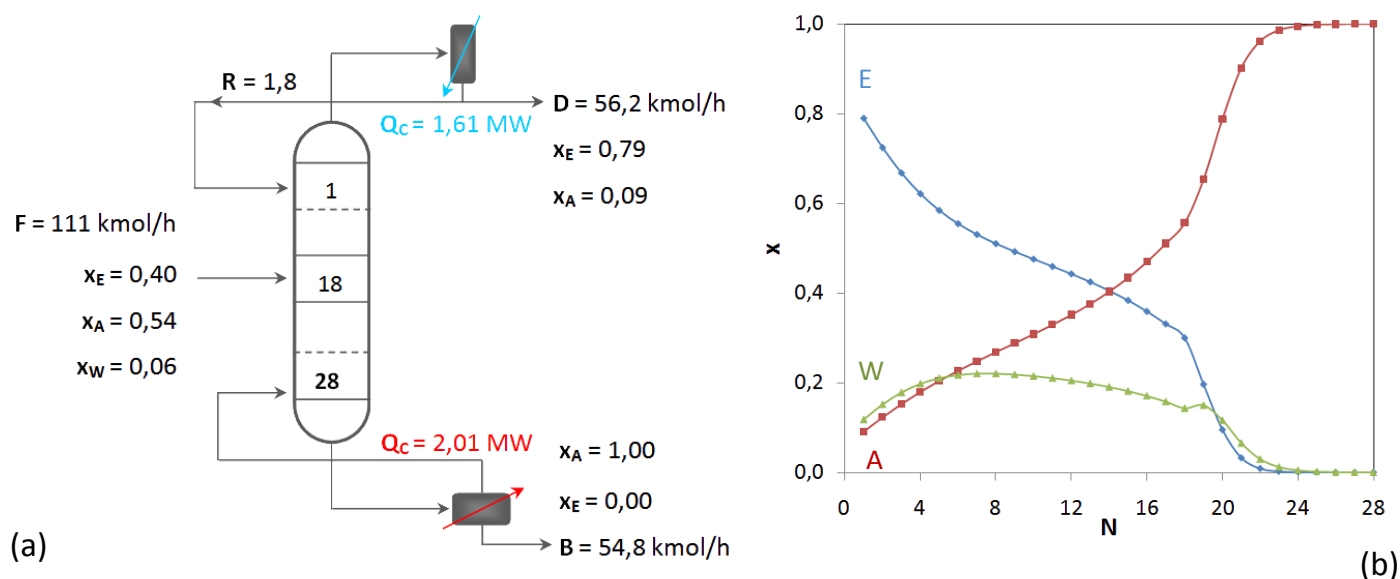


Figura 40 – Resultados obtidos com o simulador Aspen Plus®, para o caso **EAWr**, à pressão de 1 atm, recorrendo ao método UNIFAC: (a) características da coluna e (b) perfil de composições molares de E/W/A em função do número de andares, N .

Representando o perfil de composições no RCM (modelo UNIFAC), as composições obtidas no topo (x_D) e na base (x_B) situam-se na mesma curva de resíduo, como se pode constatar na Figura 41.

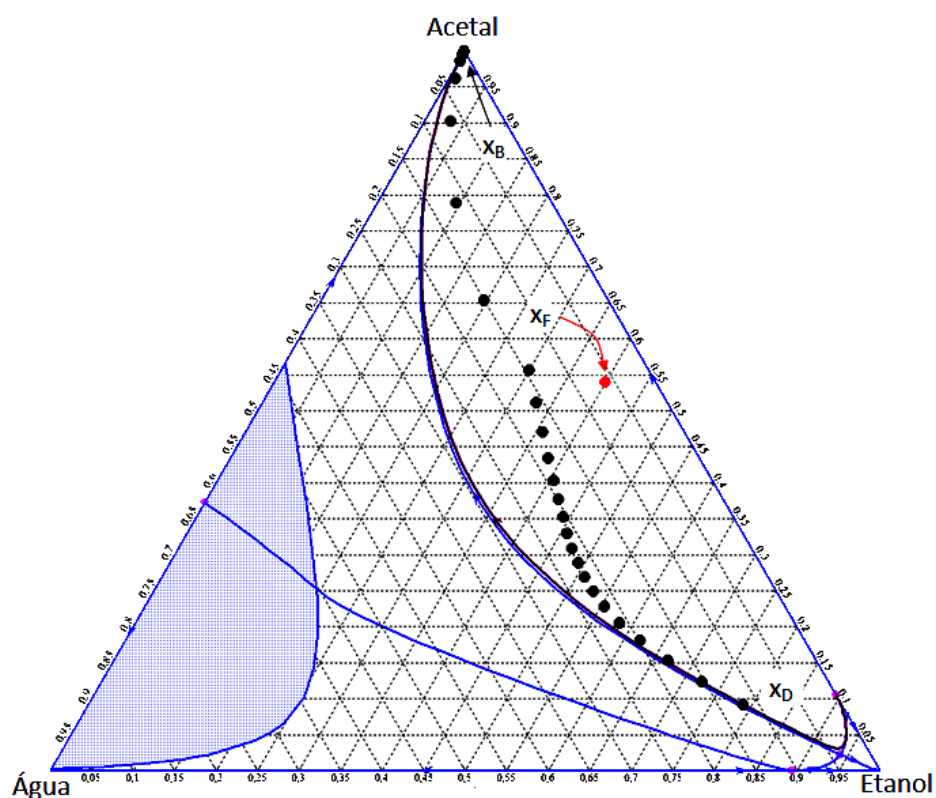


Figura 41 – RCM, determinado pelo método UNIFAC a 1 atm, e perfil de composições molares da fase líquida do sistema EAW, ao longo da coluna, para as condições de **EAWr**.

5 Avaliação económica

A análise económica de uma unidade processual (no caso em estudo, uma coluna de destilação) implica a determinação dos Custos de Capital (CC) e dos Custos de Operação (CO). A determinação dos CC pode incluir-se em diversas categorias, de acordo com a fase de desenvolvimento do projecto: desde uma estimativa prévia de *design*, baseada em escasso conhecimento do sistema, até uma estimativa detalhada a partir de plantas e especificações pormenorizadas (Peters et al., 2003), agrupa em cinco categorias as estimativas que permitem a determinação dos CC, com maior ou menor erro associado (**Er**):

- (i) Ordem de grandeza (**Er** <40%);
- (ii) Estudo (**Er** <25%);
- (iii) Preliminar (**Er** <12%);
- (iv) Final (**Er** <6%);
- (v) Detalhada (**Er** <3%).

De acordo com Douglas (1988), para uma fase inicial de optimização de um processo, em que se pretendem analisar diferentes alternativas, uma estimativa da ordem de grandeza é suficiente, tendo-se, assim, adoptado um método *shortcut* de dimensionamento e determinação de custos com nível de precisão situado entre 25% e 40%. Com os resultados do processo de simulação, abordados no capítulo anterior, caracterizaram-se as correntes das colunas de destilação, quanto à energia e caudais envolvidos no processo, o que possibilitou efectuar a avaliação económica das colunas de destilação (Figura 42). O Custo Total Anual (CTA) foi calculado a partir dos CC, que englobam os custos de equipamento instalado, e dos CO, que compreendem os custos da água de arrefecimento, que circula no condensador, e o vapor do reebulidor.

Método de cálculo aproximado *Fenske-Underwood-Gililand* – DSTWU no Aspen Plus®



Método de cálculo rigoroso andar-andar – RadFrac no Aspen Plus ®



Dimensionamento dos equipamentos (coluna, condensador, reebulidor)



Aquisição e instalação dos equipamentos – Custos de Capital



Água de arrefecimento (condensador) e Vapor (reebulidor) – Custos de Operação



Custo Total Anual = Custos de Capital + Custos de Operação

Figura 42 – Etapas do processo de optimização das colunas de destilação.

5.1 Modelo de avaliação de custos

O cálculo dos custos de aquisição e instalação dos equipamentos foi efectuado através das correlações desenvolvidas por Guthrie, que, apesar de serem relativamente simples de utilizar, contêm mais informação do que outras. As correlações mencionadas foram desenvolvidas por Guthrie, em 1968, o que torna necessária a sua actualização, havendo vários métodos à disposição para este propósito, todos semelhantes (Douglas 1988). Adoptou-se um dos índices de custos mais frequentemente utilizado, o índice de Marshall e Swift (**M&S**), publicado periodicamente na *Chemical Engineering*, relativo ao terceiro trimestre do ano de 2008.

5.1.1 Custos de capital

Dimensionamento e custos das colunas de destilação

O cálculo do número de andares real consiste em considerar uma determinada eficiência associada a cada prato, que pode ser representada por uma eficiência global da coluna (E_0) que relaciona o número de andares teóricos, N , com o número andares real, N_{real} . Com o valor de N obtido através do simulador e considerando uma eficiência de 80% (Biegler et al., 1997), recorreu-se à equação de Smoker, para determinar o valor de N_{real} (Equação 1).

$$N_{real} = \frac{N}{E_0} \quad (1)$$

A altura da coluna (H) foi determinada considerando 6 m adicionais, que englobam factores estruturais, de manutenção e de segurança, para além de um espaçamento entre pratos de 0,6 m (Biegler et al., 1997; Doherty e Malone 2001).

$$H = (N_{real} - 1) \times 0,6 + 6 \quad (2)$$

Para um dado número de andares teóricos, N , o simulador Aspen Plus® permite calcular o diâmetro da coluna de destilação, D , considerando pratos do tipo perfurados, baseando-se esta estimativa numa regra heurística. O custo das colunas de destilação é estimado aplicando um factor de instalação ao custo de aquisição, o qual contempla a coluna (custo da coluna de destilação, CCD) e os pratos (custo dos pratos, CP). Admitindo o aço carbono como material de construção, os custos são calculados através de (3) e (4).

$$CCD = \left(\frac{M\&S}{280}\right) \times 937,61 \times D^{1,066} \times H^{0,802} \quad (3)$$

$$CP = \left(\frac{M\&S}{280}\right) \times 97,24 \times D^{1,55} \times h \quad (4)$$

A altura dos pratos, h , é dada pela Equação (5).

$$h = (N_{real} - 1) \times 0,6 \quad (5)$$

Dimensionamento e custos dos condensadores e reebulidores

Para o condensador total, a energia calculada através do simulador Aspen Plus® (Q) é a energia necessária para condensar completamente o vapor obtido no topo da coluna, tendo-se admitido que o fluido que circula neste equipamento é água (de arrefecimento), disponível a 30 °C (T_{c1}), sendo a sua temperatura de saída 40 °C (T_{c2}) (Douglas 1988). Então, o balanço energético é dado pela Equação (7), sendo a diferença média logarítmica de temperatura dada pela Equação (8).

$$A = \frac{Q}{U \times \Delta T_{lm}} \quad (7)$$

$$\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_H - \Delta T_C}{\ln \frac{\Delta T_H}{\Delta T_C}} \quad (8)$$

A produção de vapor, na base da coluna, é conseguida através de um reebulidor parcial, no qual circula vapor de baixa pressão, cuja diferença foi de cerca de 8°C ($T_{H1} - T_{H2}$). Admitiu-se um coeficiente global de transferência de calor, U , de $4320 \text{ kJ}/(\text{m}^2\text{h }^{\circ}\text{C})$, para o reebulidor e de $3060 \text{ kJ}/(\text{m}^2\text{h }^{\circ}\text{C})$ para o condensador (Douglas 1988). O balanço energético assume a mesma forma do condensador e permite calcular a área de transferência de calor, A .

Assim, o custo dos equipamentos de transferência de calor (CETC) pode ser calculado a partir da área, assumindo permutadores de carcaça e tubos, “cabeça flutuante” e de aço carbono, através da correlação de Guthrie.

$$CETC = \left(\frac{M\&S}{280}\right) \times 474,67 \times A^{0,65} \times (3,29) \quad (9)$$

5.1.2 Custos de operação

Os CO são apenas os custos associados ao vapor dos reebulidores e à água de refrigeração dos condensadores, podendo o caudal de água ser calculado através da equação (10), para uma capacidade calorífica de $4,181 \text{ kJ/kg K}$.

$$Q_c = W_c \times C_p \times (T_{c2} - T_{c1}) \quad (10)$$

O caudal de vapor W_r é calculado pela seguinte equação:

$$Q_r = W_r \times \lambda_s \quad (11)$$

Os CO são dados pela Equação (12), conhecendo os custos associados ao vapor de baixa pressão (p_c) e à água de refrigeração (p_r), que estão representados na Tabela 13.

$$CO = W_c \times p_c + W_r \times p_r \quad (12)$$

Tabela 13– Custos relativos ao vapor de baixa pressão e à água de refrigeração (Peters et al., 2003).

Utilities	Preço (€/1000kg)
Água de arrefecimento	0,016
Vapor de baixa pressão	2,33

5.1.3 Custo total anual

Os custos de capital são anualizados considerando um período de vida do equipamento de 10 anos e admitindo 8000 horas de operação anual (Peters et al., 2003), de acordo com a Equação (13).

$$CCA = \frac{CCD + CP + CETC}{10} \quad (13)$$

Por fim, o custo total anual (CTA) é dado pela soma do custo de capital anual (CCA) com o custo de operação anual (COA).

$$CTA = CCA + COA \quad (14)$$

5.2 Análise de Custos

Da mesma forma que as simulações realizadas, a análise económica preliminar incidiu no estudo das colunas de destilação das correntes de extracto e de destilado, provenientes do SMBR, as quais eram introduzidas em colunas de destilação. Avaliaram-se duas regiões de composição destas correntes,

representadas na Figura 42, tendo-se estudado, para além da influência da composição, também a influência do caudal nos custos de capital e nos custos de operação do processo de separação.

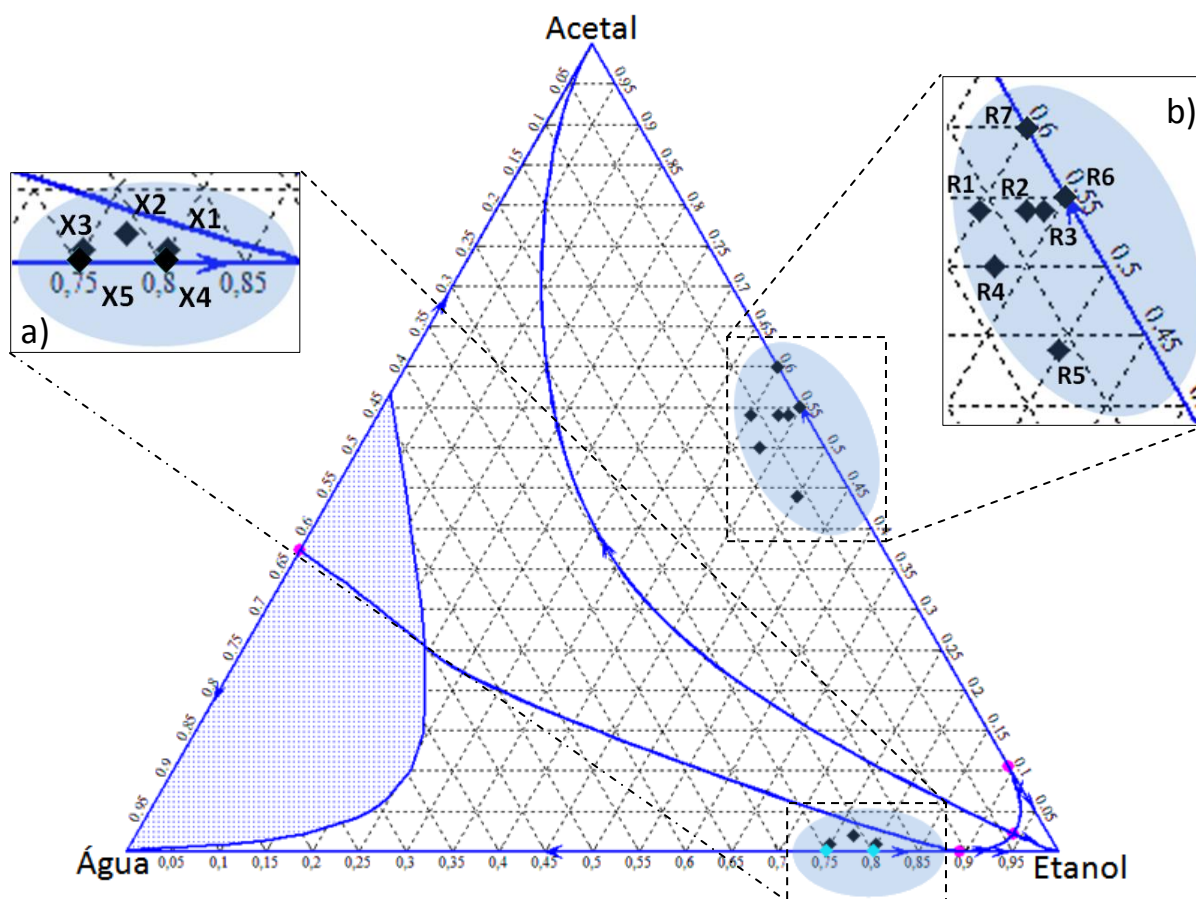


Figura 42 – RCM do sistema etanol/acetal/água, pelo método UNIFAC, a 1 atm, com as duas regiões de interesse para avaliação dos custos de destilação (a) região de composições de extracto; b) região de composições de refinado.

5.2.1 Coluna de destilação do extracto

Relativamente à corrente de extracto, avaliaram-se 6 composições, de **X1** a **X6**, representadas na Figura 42, visíveis em maior detalhe na ampliação do diagrama ternário (Figura 42.a).

Influência do caudal

A influência dos caudais de alimentação foi estudada para as misturas, **X5** e **X4**, de composições molares (E/A/W) de (75/0/55) e (80/0/25), respectivamente, tendo-se determinado os custos para os caudais de 214, 257 e 300 kmol/h. Os custos de capital e operacionais foram calculados para uma base anual (Figura 43) e para uma base molar de água pura obtida (Figura 44), na corrente **B** da coluna de extracto, tendo-se observado que os resultados permitem análises distintas. Em ambas as análises se conclui que os custos de capital são desprezáveis face aos de operação (pelo menos mil vezes inferiores). No caso da Figura 43.a, para a mesma composição verificam-se acréscimos do custo de capital anual com o aumento do caudal, sendo este de 1,39 €/kmol no caso **X4** e de 0,74 €/kmol, no caso de **X5**. Por outro lado, se avaliarmos o custo por mole de água obtida, verifica-se a variação do caudal não apresenta tão acentuadas nos custos de capital, observando-se um decréscimo de cerca de 7% se quando o caudal aumenta 43 kmol/h e de 12% quando aumenta 86 kmol/h, para a composição **X5**. As variações nos custos são ainda menores quando se alimenta uma composição **X4**.

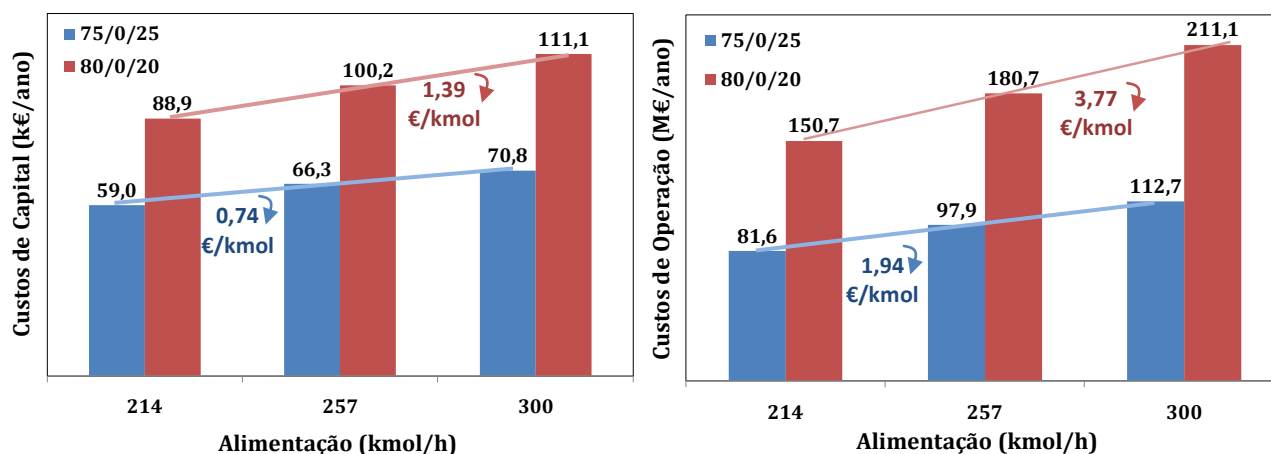


Figura 43 – Custo total anual para diferentes composições de alimentação etanol/acetal/água, avaliados a diferentes caudais: (a) custos de capital; (b) custos de operação.

Analisando os custos de operação anual, para as mesmas composições **X4** e **X5**, representados na Figura 43.b, as variações obtidas são semelhantes, no entanto os acréscimos dos custos são superiores. Os custos de operação por mole de água (Figura 44.a) mantêm-se constantes, sendo de 1,18 €/mol, na situação **X4**, e 0,64 €/mol, no caso **X5**. É importante salientar, que os custos de operação são os que representam a maior parcela do custo total uma vez que são de uma ordem de grandeza muito superior, relativamente aos custos de capital. Anualmente, os custos de equipamento são da ordem de 10^8 €/ano, sendo os custos de energia da ordem de 10^4 €/ano, significativamente inferiores. O mesmo ocorre com os custos por mole, sendo a fracção dos custos de operação significativamente superior.

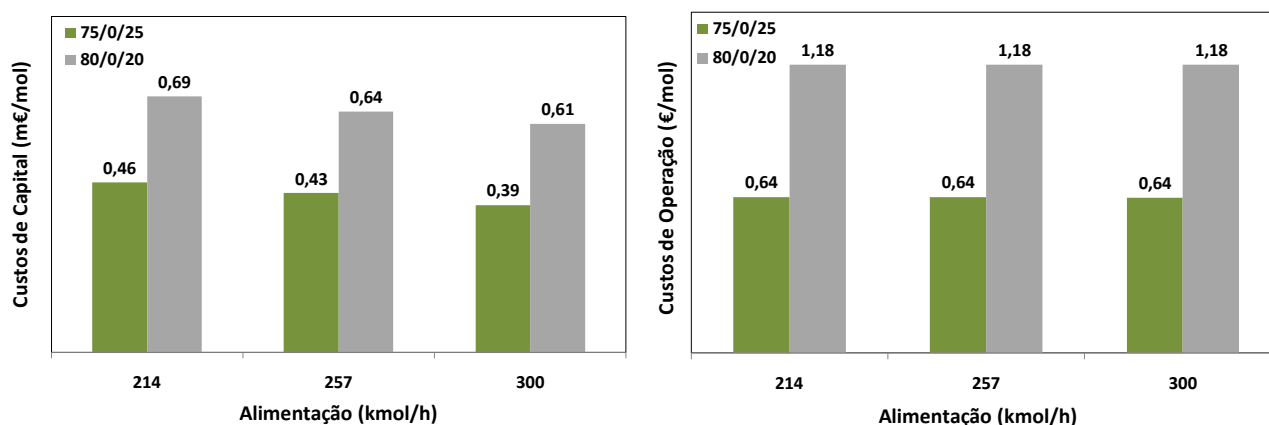


Figura 44 – Custos por quantidade de água obtida, de acordo com diferentes composições de alimentação etanol/acetal/água, avaliados a diferentes caudais: (a) custos de capital; (b) custos de operação.

Influência da composição

Avaliou-se a influência da composição da alimentação, para um caudal constante de 257 kmol/h, estando os resultados obtidos nas figuras 45 e 46. Uma diminuição da fracção molar de acetal na composição em 1% (**X5** e **X3**), implica um aumento nos custos totais anuais. O mesmo sucede, se a corrente de alimentação contiver mais etanol (**X6** e **X4**) ou menos água, aumentando o acetal (**X4** e **X1**). Uma diminuição de água, acompanhada pelo aumento de acetal, provoca diminuições dos custos totais anuais. As variações de custos registam-se tanto nos custos de operação, como nos custos de capital, sendo os primeiros os que representam maior percentagem do custo total, tal como anteriormente mencionado.

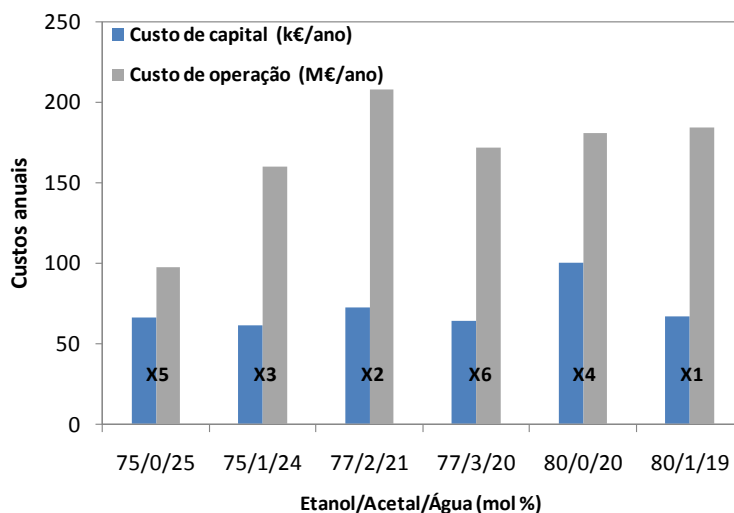


Figura 45 – Custos de capital e custos de operação anuais, para diferentes composições etanol/acetona/água.

Quando os custos são avaliados por cada mole de água obtida, as variações são mais significativas do que no caso anterior de composição constante: alterações na composição da corrente de alimentação acarretam custos muito superiores aos observados pelo aumento do caudal. O mesmo é observado de forma mais acentuada quando se analisa o custo com referência à quantidade de água produzida.

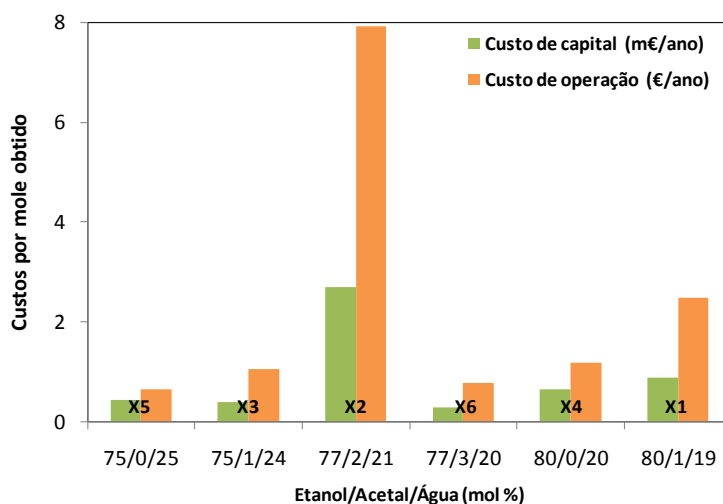


Figura 46 – Custos de capital e custos de operação, para diferentes composições etanol/acetona/água, avaliados por mol de produto obtido.

5.2.2 Coluna de destilação do refinado

Relativamente à corrente de refinado, avaliaram-se 7 composições diferentes, R1 a R7, conforme indicado na Figura 42.b.

Influência do caudal

Para cada uma das situações **R7** e **R6**, de composições molares (E/A/W) de (40/60/0) e (45/55/0), respectivamente, determinaram-se os custos para três caudais de alimentação diferentes: 93, 111 e 130 kmol/h. No caso da Figura 47.a, para a mesma composição verificam-se acréscimos do custo de capital anual com o aumento do caudal, sendo este de 0,75 €/kmol no caso **R7** e de 0,48 €/kmol, no caso de **R6**. Por outro lado, se avaliarmos o custo por mole de acetal obtido a variação não é linear, quer os custos de operação quer os custos de capital aumentam quanto o caudal aumenta em 18 kmol/h, mas diminuem quando o aumento é de cerca de 38 kmol/h.

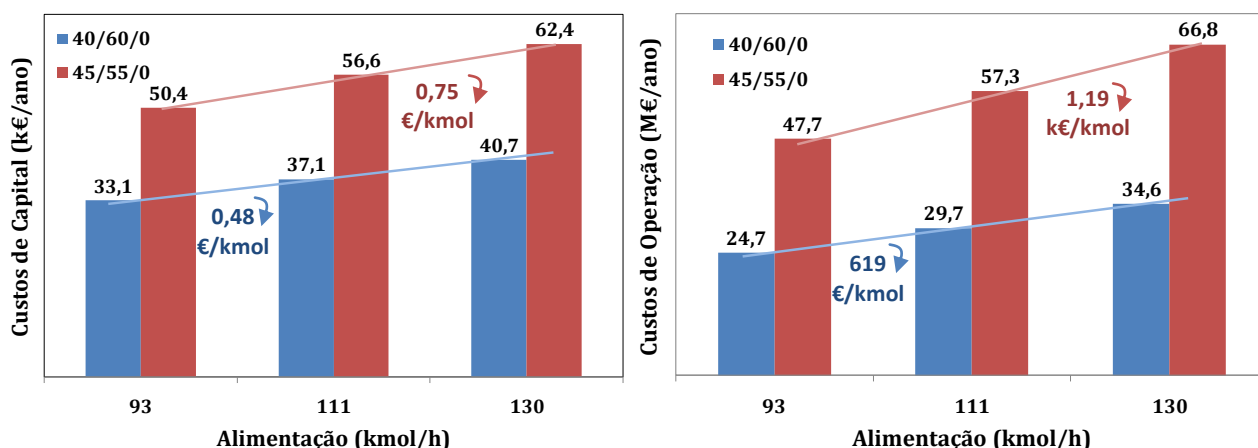


Figura 47 – Custos anuais, de acordo com diferentes composições de alimentação etanol/acetil/água, avaliados a diferentes caudais: (a) custos de capital; (b) custos de operação.

Analisando os custos de operação anuais, para as mesmas composições **R7** e **R6**, representados na Figura 47.b, as variações obtidas são semelhantes, no entanto os acréscimos dos custos são superiores. Os custos de operação por mole de acetil (Figura 48.b) mantêm-se constantes, sendo de 1,18 €/mol, na situação **X4**, e 0,64 €/mol, no caso **X5**. Os custos de operação são os que representam a maior parcela do custo total, da mesma forma que na coluna de extracto, uma vez que são de uma ordem de grandeza muito superior, relativamente aos custos de capital.

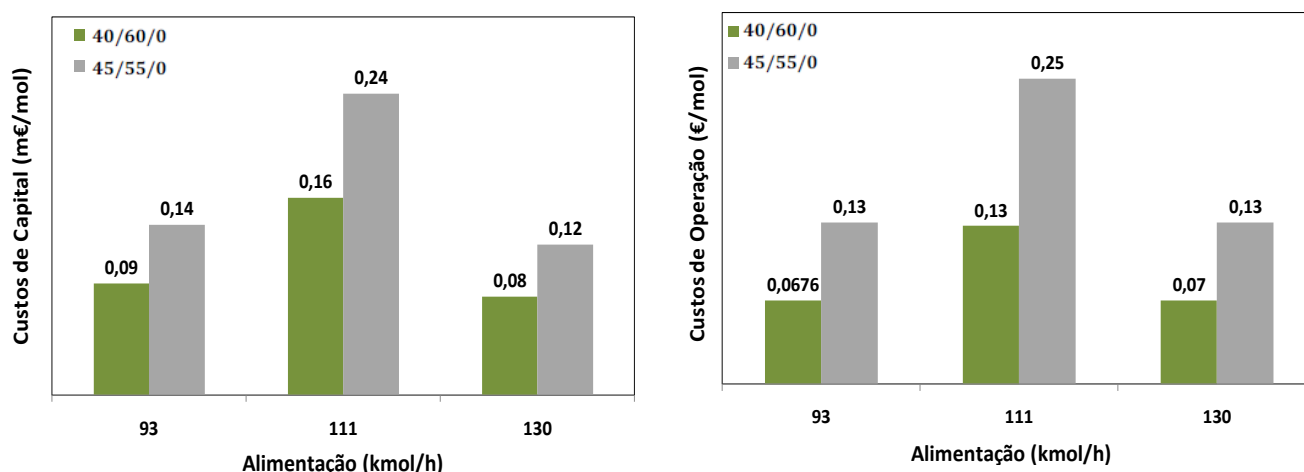


Figura 48 – Custos por quantidade de água obtida, de acordo com diferentes composições de alimentação etanol/acetil/água, avaliados a diferentes caudais: (a) custos de capital; (b) custos de operação.

Influência da composição

Avaliou-se a influência da composição da alimentação, para um caudal constante de 111 kmol/h, estando os resultados obtidos nas Figuras 49 e 50. As variações da composição da alimentação originam pequenas alterações nos custos anuais.

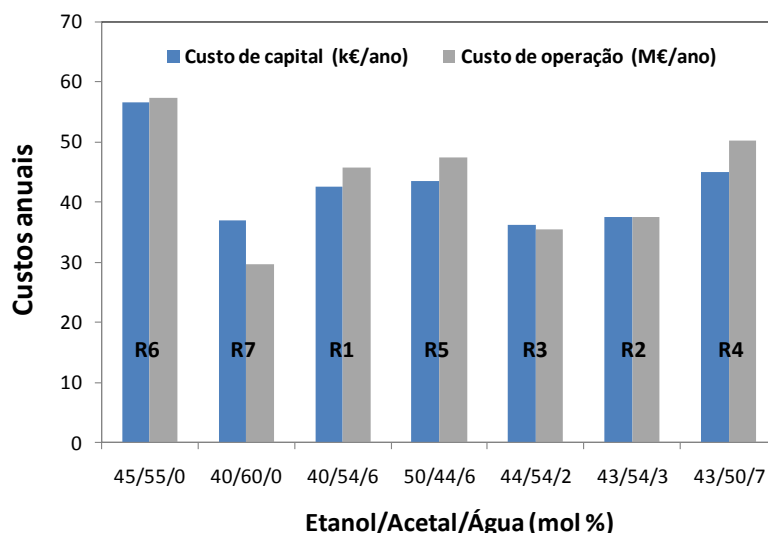


Figura 49 – Custos de capital e custos de operação anuais, para diferentes composições etanol/acetona/água.

Quando os custos são avaliados por mol de acetona obtida (Figura 50), uma diminuição da fracção de acetona associada a um aumento da fracção de acetona (R6 e R7) provoca uma diminuição nos custos totais, assim como tem o mesmo efeito um aumento da fracção de água (R7 e R1). Por outro lado, os custos aumentam, quando a fracção de acetona diminui, aumentando o etanol (R1 e R5) ou a fracção de água (R2 e R4). Nos casos R3 e R2, em que se aumenta a fracção molar de acetona e a fracção de acetona é constante, os custos de capital mantêm-se também constantes, bem como os custos de operação.

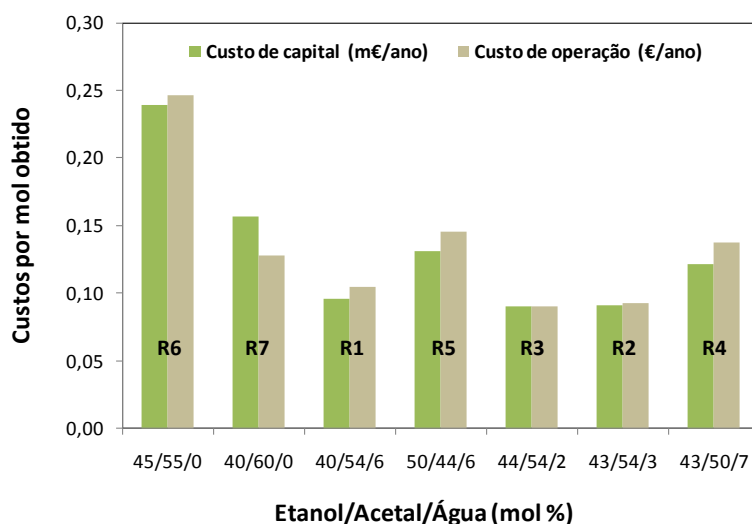


Figura 50 – Custos de capital e custos de operação, para diferentes composições etanol/acetona/água, avaliados por mol de produto obtido.

Os resultados do dimensionamento das unidades de destilação e respectivos permutadores, necessários à realização da análise económica encontram-se no Anexo 6.

6 Conclusões

A síntese do acetal operando o SMBR de acordo com critérios de pureza elevados origina duas correntes azeotrópicas que contêm etanol, para além dos produtos da reacção. De maneira a evitar a destilação azeotrópica e, consequentemente, o uso de solventes, optou-se por estudar a operação SMBR com critérios de pureza mais reduzidos, obtendo-se correntes de composição ternária. Desta forma, através dos mapas de curvas de resíduo, foi possível determinar as condições óptimas de destilação.

De forma a elaborar os RCM, necessários à compreensão dos limites de destilação e para a simulação das destilações nos modelos de colunas no Aspen Plus[®], foi necessário determinar o modelo termodinâmico que mais se adequa ao sistema em estudo, etanol/água/acetal. Os ensaios experimentais e os dados bibliográficos permitiram concluir que o método de contribuição de grupos UNIFAC é o que melhor descreve o comportamento do sistema referido, variando a escolha da base de dados de acordo com o sistema em estudo: a base de dados LL descreve o comportamento de equilíbrio de fases líquido-líquido, enquanto a base de dados UNIFAC é a mais adequada para o comportamento líquido-vapor.

Atendendo à região de composições estudadas do diagrama ternário e ao processo de separação em estudo, as simulações foram efectuadas com o método UNIFAC. No caso da separação da corrente de extracto composta por etanol/água constatou-se poder ser vantajoso operar a coluna a pressões reduzidas visto possibilitar a obtenção de ambos os compostos puros com menores custos de destilação, continuando a operar o SMBR em elevados critérios de pureza; no entanto, os custos das bombas de vácuo terão que ser alvo de estudo para melhor analisar esta hipótese. A corrente de extracto obtida com 1% de acetal, para além da mistura binária mencionada, representa uma hipótese aliciante já que as dimensões da coluna necessária à separação da água são bastante inferiores e a variação dos consumos energéticos é reduzida; também neste caso a operação a pressões inferiores à atmosférica poderiam ser vantajosas, apresentando o RCM menores restrições à destilação indicando a possibilidade de obtenção do produto de topo com maior pureza de etanol, para reciclo ao SMBR.

Quanto ao processo de separação da corrente de refinado, quando esta é de composição binária, o azeótropo etanol/acetal é sensível à pressão na medida em que aumenta a sua fracção de etanol com o aumento de pressão, podendo neste caso otimizar-se as condições de destilação operando a pressões altas. No caso da presença adicional de água na corrente, o RCM simplifica-se à pressão de 3 atm, “desaparecendo” as fronteiras de destilação que limitam a obtenção do acetal e do etanol, ambos com uma pureza elevada. Os parâmetros de destilação da coluna a pressões superiores à atmosférica indicam menores dimensões da mesma acompanhados por um decréscimo energético, tendo como termo de comparação uma coluna a operar a 1 atm. Da mesma forma que a baixas pressões, é necessário contabilizar os custos de operação a pressões elevadas. Conclui-se separação de uma corrente de etanol/acetal e 6% de água resulta numa coluna de menores dimensões e menores consumos energéticos.

De uma forma global, analisando todas as situações simuladas, constata-se que a temperatura de alimentação seria um factor de influência no processo de destilação, se fossem analisados os permutadores de calor do ponto de vista a possibilitar a sua integração energética. Apenas deste ponto de vista seria vantajoso alimentar a coluna à temperatura de ebulição da sua mistura e não no caso em que se consideram as correntes de extracto e refinado “disponíveis” à temperatura ambiente.

A avaliação económica das unidades de destilação permitiu avaliar os custos totais de operação, comparando a contribuição dos custos associados aos consumos energéticos face aos custos associados às dimensões dos equipamentos, para além da influência das variações do caudal e da composição. Em todos os casos, os custos de capital não têm qualquer influência nos custos totais, diluindo-se o seu valor na

ordem de grandeza muito superior dos custos de operação, verificando-se exactamente o oposto relativamente aos custos da unidade de SMBR. Relativamente à influência da variação do caudal de alimentação, no caso da corrente de extracto constata-se que os custos apresentam uma variação pouco significativa face a aumentos de caudal; no caso da corrente de refinado, não se observa uma variação linear uma vez que um aumento do caudal de 43 kmol/h traduz-se num aumento dos custos, mas um aumento de 86 kmol/h corresponde a uma diminuição dos mesmos. Analisando a influência do caudal, as situações simuladas não conduzem a resultados conclusivos sendo necessária simulação exaustiva de um maior número de casos e posterior representação dos resultados no diagrama ternário de composições para uma caracterização do sistema.

7 Avaliação do trabalho realizado

7.1 Objectivos Realizados

Determinaram-se experimentalmente dados de equilíbrio do sistema ternário etanol/acetato/água o que permitiu a sua caracterização e escolha do modelo termodinâmico mais adequado, tendo sido o método de contribuição de grupos UNIFAC.

A simulação, com base no modelo escolhido, permitiu propor alternativas viáveis à separação da água e do acetato obtidos na unidade SMBR, recirculando-se os azeótropos dos compostos referidos com água à unidade de separação e reacção, num primeiro cenário, e numa situação de optimização energética, a redução dos critérios de pureza do SMBR para as mesmas separações, evitando o uso de solventes.

Finalmente, foram avaliadas do ponto de vista económico todas as situações apresentadas como possíveis de concretizar a obtenção do acetato puro.

7.2 Outros Trabalhos Realizados

Para melhor compreensão dos Mapas de Curvas de Resíduo e da sua determinação através do Aspen Plus®, efectuaram-se estudos prévios de outros sistemas azeotrópicos ternários com o objectivo de validar os resultados alcançados. Os sistemas analisados foram o sistema água/etanol/benzeno e água/etanol/benzeno/ciclohexano, dos quais se determinaram as composições e temperaturas dos pontos azeotrópicos, a tendência das curvas de resíduo e o comportamento de imiscibilidade líquido-líquido, de acordo com diversos modelos termodinâmicos avaliando o mais adequado.

Estudaram-se também métodos de contribuição de grupos para determinação de propriedades de compostos puros, nomeadamente o método de Joback, Gani e Lydersen para determinação do ponto de ebulição de isómeros cíclicos de acetato

Procurou-se ainda a validação de dados de equilíbrio através do sistema 2-propanona/1,1 – dietoxietano do qual se compararam dados de equilíbrio experimentais vapor-líquido com as previsões dos modelos do simulador.

7.3 Limitações e Trabalho Futuro

A principal limitação do trabalho realizado diz respeito à avaliação económica das unidades de destilação, que só estaria completa se integrada com a avaliação dos custos relativos à operação do SMBR; tal não foi possível devido a limitações de tempo. Um contexto de integração energética permitiria ainda avaliar a hipótese de aumentar a temperatura da corrente de alimentação à unidade de separação, determinando a temperatura óptima.

Como possibilidade de trabalho futuro, seria relevante avaliar a obtenção de água pura da corrente de extracto em duas situações:

- (i) numa coluna de destilação a operar a pressões reduzidas, que já se concluiu que apresenta vantagens uma vez que reduz as dimensões e os consumos energéticos da coluna, mas incluindo o dimensionamento de um sistema de vácuo;
- (ii) numa combinação de duas colunas de destilação a operar em condições de pressão distintas. A primeira à pressão atmosférica, da qual o produto de base seria a água obtida pura e o produto de topo, de composição inferior à azeotrópica seria alimentado a uma segunda coluna; esta

operaria a pressão suficientemente superior à anterior, de modo a alimentação se situar acima do azeótropo, alterando as volatilidades relativas e podendo obter-se água pura, como produto de base.

Uma situação inversa poderia ser avaliada na separação da corrente de refinado, já que o azeótropo etanol/acetato tende a deslocar-se no sentido de maior pureza em etanol com um aumento da pressão.

Uma outra sugestão consiste na avaliação de uma redução maior dos critérios de pureza do SMBR, avaliando ainda a hipótese de separação de misturas quaternárias provenientes do SMBR, ou seja, a introdução do acetato.

Posteriormente, os dados experimentais obtidos poderiam ser também objecto de maior rigor, podendo servir, não só como validação do modelo termodinâmico a escolher, mas também como dados a introduzir no simulador Aspen Plus® de modo a poder fazer-se a sua regressão linear e, assim, “aperfeiçoar” o modelo termodinâmico do sistema.

7.4 Apreciação final

O contexto em que se inseriu a realização deste estudo permitiu transpor as barreiras tradicionais impostas nos anos anteriores de aprendizagem, conduzindo a crescimento a nível de conhecimento e preparação.

O trabalho desenvolvido ao longo do semestre foi muito compensador devido ao seu carácter dinâmico e actual, tendo sido este motivo que levou à sua consideração para publicação subordinada à temática “Advances in Process Intensification”, pela AIChE.

8 Referências

- Bausa, J. e Marquardt, W. "Shortcut design methods for hybrid membrane/distillation processes for the separation of non-ideal multicomponent mixtures", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **39**(6), 1658-1672, 2000.
- Biegler, L. T. et al., "Systematic methods of chemical process design", New Jersey, Prentice-Hall, 1997.
- Boennhoff, K. e Obenaus, F., "1,1-Diethoxyethane as diesel fuel", CA1141544A1, 1980.
- Chiang, S. F. et al., "Design alternatives for the amyl acetate process: Coupled reactor/column and reactive distillation", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **41**(13), 3233-3246, 2002.
- Delfort, B. et al., "Oxygenated compounds and diesel engine pollutant emissions - Performances of new generation products", Powertrain & Fluid Systems Conference & Exhibition, San Diego, California, SAE Technical Paper Series, 2002.
- Demirbas, A., "Progress and recent trends in biofuels", *Progress in Energy and Combustion Science*, **33**(1), 1-18, 2007.
- Doherty, M. F. e Malone, M. F. J., "Conceptual design of distillation systems", New York, McGraw-Hill International Editions, 2001.
- Douglas, J. M., "Conceptual Design of Chemical Process", New York, McGraw-Hill International Editions, 1988.
- Drioli, E. e Romano, M., "Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **40**(5), 1277-1300, 2001.
- Eliceche, A. et al., "Optimization of azeotropic distillation columns combined with pervaporation membranes", *Computers and Chemical Engineering*, **26**(4-5), 563-573, 2002.
- Emtir, M. e Etoumi, A., "Enhancement of conventional distillation configurations for ternary mixtures separation", *Clean Technologies and Environmental Policy*, **11**(1), 123-131, 2009.
- Fien, G. J. A. F. e Liu, Y. A., "Heuristic synthesis and shortcut design of separation processes using residue curve maps: A review", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **33**(11), 2505-2523, 1994.
- Fontalvo, J. et al., "Comparing pervaporation and vapor permeation hybrid distillation processes", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **44**(14), 5259-5266, 2005.
- Frusteri, F. et al., "Oxygenated additives production for diesel engine emission improvement", *Chemical Engineering Journal*, **134**(1-3), 239-245, 2007.
- Gadewar, S. B. et al., "Process alternatives for coupling reaction and distillation", *Chemical Engineering Research and Design*, **82**(2), 140-147, 2004.
- Gmehling, J., "Present status and potential of group contribution methods for process development", *Journal of Chemical Thermodynamics*, **41**(6), 731-747, 2009.
- Gomez, M. F. et al., "Synthesis of 1,1-diethoxyethane from bioethanol. Influence of catalyst acidity." *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **73**(1), 143-149, 2001.
- Gomez, M. T. D. P. et al., "A new energy-integrated pervaporation distillation approach", **28-33**, 2008.

- Guo, Z. et al., "Feasibility of continuous reactive distillation with azeotropic mixtures", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **43**(14), 3758-3769, 2004.
- Hansen, A. C. et al., "Ethanol-diesel fuel blends - A review", *Bioresource Technology*, **96**(3), 277-285, 2005.
- Horsley, L. H., "Table of Azeotropes and Nonazeotropes", *Analytical Chemistry*, **19**(8), 508-600, 1947.
- Hull, A. et al., "Alternative fuel for a standard diesel engine", *International Journal of Engine Research*, **7**(1), 51-63, 2006.
- Jimenez, L. et al., "Nonlinear dynamic modeling of multicomponent batch distillation: A case study", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **19**(3), 307-317, 2002.
- Kaufhold, M. e El-Chahawi, M., "Process for preparing acetaldehyde diethyl acetal", US5527969, 4, 1996.
- Kiva, V. N. et al., "Azeotropic phase equilibrium diagrams: A survey", *Chemical Engineering Science*, **58**(10), 1903-1953, 2003.
- Koltuniewicz, A., "Importance of membrane processes in clean technologies", REWAS'04 - Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, 2005.
- Laborde, M. A., "Producción de Acetal a partir de Bioetanol", Buenos Aires, CYTED, 2003.
- Lei, Z., B. et al., "Special Distillation Processes", Pequim, Elsevier, 2005.
- Lipnizki, F. et al., "Pervaporation-based hybrid process: A review of process design, applications and economics", *Journal of Membrane Science*, **153**(2), 183-210, 1999.
- Luyben, W. L., "Control of a column/pervaporation process for separating the ethanol/water azeotrope", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **48**(7), 3484-3495, 2009.
- Malone, M. F. et al., "Green Chemical Engineering Aspects of Reactive Distillation", *Environmental Science and Technology*, **37**(23), 5325-5329, 2003.
- Marquardt, W. et al., "A Framework for the Systematic Design of Hybrid Separation Processes - Supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (German Research Foundation), DAAD (German Academic Exchange Service) and FUNDAYACUCHO, and Bayer Technology Services", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **16**(3), 333-342, 2008.
- McCormick, R. L. et al., "Effect of several oxygenates on regulated emissions from heavy-duty diesel engines.", *Environmental Science and Technology*, **31**(4), 1144-1150, 1997.
- Nord, K. e Haupt, D., "Reducing the Emission of Particles from a Diesel Engine by Adding an Oxygenate to the Fuel", *Environmental Science and Technology*, **39**, 6260-6265, 2005.
- Perry, R. H. e Green, D. W., *Perry's chemical engineers' handbook*, New York, McGraw-Hill, 2008.
- Peters, M. S., Timmerhaus, K. D. et al., "Plant design and economics for chemical engineers", Boston, McGraw-Hill International Edition, 2003.
- Pressly, T. G., "A Break-Even Analysis of Distillation-Membrane Hybrids", *AIChE Journal*, **44**(1), 93-105, 1998.
- Ren, Y., Z. Huang, et al., "Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends", *Fuel*, **87**(12), 2691-2697, 2008.

- Ribeiro, N. et al., "The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: A review", *Energy and Fuels*, **21**(4), 2433-2445, 2007.
- Rodrigues, A. E. e Silva, V. M. T. M., "Industrial process for acetals production in a simulated moving bed reactor", EP1748974, 2005.
- Rodriguez-Donis, I. et al., "Entrainer selection rules for the separation of azeotropic and close-boiling-temperature mixtures by homogeneous batch distillation process", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **40**(12), 2729-2741, 2001.
- Schembecker, G. e Tlatlik, S., "Process synthesis for reactive separations", *Chemical Engineering and Processing*, **42**(3), 179-189, 2003.
- Seader, J. W. e Henley, H. J., "Separation Process Principle", New York, John Wiley & Sons, 1998.
- Seider, W. D. et al., "Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation", New York, John Wiley & Sons 1998.
- Silva, V. M. T. M. e Rodrigues, A. E. "Novel process for diethylacetal synthesis", *AIChE Journal*, **51**(10), 2752-2768, 2005.
- Smith, R., "Chemical Process Design and Integration", Londres, John Wiley & Sons.
- Sommer, S. et al., "Performance efficiency of tubular inorganic membrane modules for pervaporation", *AIChE Journal*, **51**(1), 162-177, 2005.
- Stichlmair, J. e Frey, T. "Review - Reactive Distillation Processes", *Chem. Eng. Technol*, **22**(2), 95 – 103, 1999.
- Szanyi, A. et al., "Optimization of non-ideal separation structures based on extractive heterogeneous azeotropic distillation", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **43**(26), 8269-8274, 2004.
- Taylor, R. e Krishna, R., "Modelling reactive distillation", *Chemical Engineering Science*, **55**(22), 5183-5229, 2000.
- Urdaneta, R. Y. et al., "Analysis and conceptual design of ternary heterogeneous azeotropic distillation processes", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **41**(16), 3849-3866, 2002.
- Doherty, M. F. et al., "Computing all homogeneous and heterogeneous azeotropes in multicomponent mixtures", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **38**(12), 4901-4912, 1999.
- Wasykiewicz, S. K. et al., "Optimal design of complex azeotropic distillation columns", *Chemical Engineering Journal*, **79**(3), 219-227, 2000.
- Widagdo, S. e Seider, W. D., "Azeotropic Distillation", *AIChE Journal*, **42**(1), 96-130, 1996.
- Yaws, C. L., "Chemical Properties Handbook", McGraw-Hill, 1999.
- Yeomans, H. e Grossmann, I. E., "Disjunctive Programming Models for the Optimal Design of Distillation Columns and Separation Sequences", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **39**(6), 1637-1648, 2000.
- Zannis, T. C. e Hountalas, D. T., "DI diesel engine performance and emissions from the oxygen enrichment of fuels with various aromatic content", *Energy and Fuels*, **18**(3), 659-666, 2004.

Anexo 1 Resultados de equilíbrio líquido-líquido

Tabela 1 – Composição molar dos pontos experimentais, que correspondem à adição sucessiva de acetal a uma mistura de acetal e água, sendo o último ponto o único onde se verificou apenas uma fase.

Ensaio 1		Ensaio 1	
A	W	A	W
0,4797	0,5203	0,8180	0,1820
0,5345	0,4655	0,8577	0,1423
0,5546	0,4454	0,8589	0,1411
0,5607	0,4393	0,8632	0,1368
0,5962	0,4038	0,8651	0,1349
0,6068	0,3932	0,8665	0,1335
0,6149	0,3851	0,8681	0,1319
0,6380	0,3620	0,8698	0,1302
0,6558	0,3442	0,8773	0,1227
0,6761	0,3239	0,8823	0,1177
0,6779	0,3221	0,8855	0,1145
0,6858	0,3142	0,8869	0,1131
0,6943	0,3057	0,8888	0,1112
0,6966	0,3034	0,8902	0,1098
0,7064	0,2936	0,8921	0,1079
0,7064	0,2936	0,8938	0,1062
0,7223	0,2777	0,8968	0,1032
0,7468	0,2532	0,8989	0,1011
0,7508	0,2492	0,8994	0,1006
0,7567	0,2433	0,9013	0,0987
0,7620	0,2380	0,9048	0,0952
0,7857	0,2143	0,9167	0,0833

Tabela 2 – Composição molar dos pontos experimentais, que correspondem à adição sucessiva de etanol a uma mistura de acetato e água, sendo o último ponto o único onde se verificou apenas uma fase.

Ensaio 2		
E	A	W
0,0885	0,3669	0,5446
0,0972	0,3634	0,5394
0,1057	0,3600	0,5343
0,1135	0,3568	0,5297
0,1226	0,3531	0,5242
0,1313	0,3497	0,5191
0,1391	0,3465	0,5144
0,1473	0,3432	0,5095
0,1548	0,3402	0,5050
0,1616	0,3375	0,5010
0,1698	0,3342	0,4960
0,1773	0,3311	0,4916
0,1864	0,3275	0,4861
0,1962	0,3236	0,4803
0,2040	0,3204	0,4756
0,2121	0,3172	0,4708
0,2159	0,3156	0,4685
0,2197	0,3141	0,4662
0,2230	0,3127	0,4642
0,2271	0,3111	0,4618
0,2326	0,3089	0,4585
0,2385	0,3065	0,4550
0,2437	0,3044	0,4519
0,2472	0,3030	0,4498
0,2504	0,3017	0,4479
0,2525	0,3009	0,4466
0,2563	0,2993	0,4443
0,2596	0,2980	0,4424
0,2636	0,2964	0,4400
0,2668	0,2951	0,4381

Tabela 3 – Composição molar dos pontos experimentais, que correspondem à adição sucessiva de etanol a uma mistura de acetal e água, sendo o último ponto o único onde se verificou apenas uma fase.

Ensaio 3		
E	A	W
0,15918	0,22987	0,61095
0,16902	0,22718	0,60380
0,17639	0,22517	0,59844
0,18420	0,22304	0,59277
0,19422	0,22029	0,58548
0,20171	0,21825	0,58004
0,21302	0,21516	0,57183
0,22072	0,21305	0,56623
0,22832	0,21097	0,56071
0,23706	0,20858	0,55436
0,24398	0,20669	0,54933
0,25032	0,20496	0,54472
0,25680	0,20318	0,54001
0,25977	0,20237	0,53785
0,26414	0,20118	0,53468
0,26824	0,20006	0,53170

Tabela 4 – Composição molar dos pontos experimentais, que correspondem à adição sucessiva de etanol a uma mistura de acetal e água, sendo o último ponto o único onde se verificou apenas uma fase.

Ensaio 4		
E	A	W
0,1925	0,1204	0,6871
0,1980	0,1196	0,6825
0,2046	0,1186	0,6768
0,2120	0,1175	0,6705
0,2186	0,1165	0,6649
0,2249	0,1155	0,6596
0,2298	0,1148	0,6554
0,2355	0,1140	0,6506
0,23851	0,11351	0,64798

Tabela 5 – Composição molar dos pontos experimentais, que correspondem à adição sucessiva de etanol a uma mistura de acetal e água, sendo o último ponto o único onde se verificou apenas uma fase.

ensaio 5		
E	A	W
0,1180	0,0511	0,8309
0,1221	0,0509	0,8270
0,1261	0,0506	0,8233
0,1314	0,0503	0,8183
0,1355	0,0501	0,8144
0,1414	0,0498	0,8088
0,1407	0,0498	0,8095
0,1522	0,0491	0,7987
0,1572	0,0488	0,7940
0,1623	0,0485	0,7891
0,1645	0,0484	0,7871
0,1681	0,0482	0,7837
0,1702	0,0481	0,7817
0,1716	0,0480	0,7804
0,1750	0,0478	0,7772
0,1770	0,0477	0,7753

Tabela 6 – Composição molar dos pontos experimentais, que correspondem à adição sucessiva de etanol a uma mistura de acetal e água, sendo o último ponto o único onde se verificou apenas uma fase.

ensaio 6		
E	A	W
0,0474	0,0217	0,9309
0,0514	0,0216	0,9270
0,0543	0,0216	0,9242
0,0575	0,0215	0,9210
0,0596	0,0214	0,9190
0,0642	0,0213	0,9145
0,0659	0,0213	0,9129
0,0700	0,0212	0,9088
0,0719	0,0212	0,9069
0,0739	0,0211	0,9050
0,0760	0,0211	0,9030
0,0784	0,0210	0,9006
0,0817	0,0209	0,8974
0,0857	0,0208	0,8934
0,0902	0,0207	0,8891
0,0957	0,0206	0,8837
0,0976	0,0206	0,8818
0,0989	0,0205	0,8806
0,0998	0,0205	0,8797
0,1012	0,0205	0,8783
0,1023	0,0205	0,8772

Anexo 2 Resultados de equilíbrio líquido-vapor

Tabela 1 – Composições molares das amostras preparadas inicialmente, a 20 °C e à pressão atmosférica.

Ensaio	Composto	Fracção Molar
1	E	0,526
	W	0,474
2	E	0,470
	W	0,530
3	E	0,93
	W	0,070
4	E	0,880
	A	0,120
5	E	0,910
	A	0,090
6	E	0,940
	A	0,060
7	A	0,078
	E	0,875
	W	0,047
8	A	0,065
	E	0,900
	W	0,035
9	A	0,039
	E	0,882
	W	0,079
10	A	0,036
	E	0,955
	W	0,009
11	A	0,077
	E	0,896
	W	0,027
12	A	0,010
	E	0,910
	W	0,080
13	A	0,010
	E	0,870
	W	0,120

Tabela 2 – Composições molares e temperaturas do resíduo final, para cada um dos ensaios realizados, à pressão atmosférica.

Ensaio	Composto	T(°C)	Fracção Molar
1	E	85	0,3029
	W		0,6971
2	E	98	0,0051
	W		0,9949
3	E	85	0,9156
	W		0,0844
4	E	84	0,1477
	A		0,8523
5	E	85	0,0819
	A		0,9181
6	E	76	0,0407
	A		0,9593
7	A	88	0,0536
	E		0,8776
	W		0,0688
8	A	87	0,0000
	E		0,6459
	W		0,3541
9	A	87	0,0000
	E		0,7290
	W		0,2710
10	A	88	0,0155
	E		0,9602
	W		0,0243
11	A	89	0,0126
	E		0,9024
	W		0,0850
12	A	84	0,0000
	E		0,7557
	W		0,2443
13	A	84	0,0012
	E		0,8455
	W		0,1533

Tabela 3 – Composições molares e temperaturas das amostras de líquido recolhidas ao longo do ensaio 1.

Ensaio 1						
Líquido						
Amostra	Tobs (°C)	Tesperada (°C)	Área		Fracção Molar	
			E	W	E	W
T0	Ambiente		922267	310800	0,5984	0,4016
			923123	312655	0,5972	0,4028
L1	78,5	78,94	967695	274109	0,6393	0,3607
			975660	280598	0,6358	0,3642
L2	79	79,01	964389	285914	0,6288	0,3712
			959756	283371	0,6297	0,3703
L3	79,5	79,41	943154	364369	0,5652	0,4348
			933060	352475	0,5707	0,4293
L4	81,5	79,83	892352	809899	0,3562	0,6438
			884304	424798	0,5111	0,4889
L5	84	80,37	854894	527935	0,4485	0,5515
			848331	524355	0,4482	0,5518
L6	85	80,94	780196	588363	0,3997	0,6003
			785452	593823	0,3991	0,6009
L7	84	81,6	696137	733891	0,3226	0,6774
			689907	725039	0,3233	0,6767
RLF	86	83,44	468097	1185437	0,1655	0,8345
			477075	1190079	0,1676	0,8324
RLF2	85	81,82	40312	28986	0,4112	0,5888
			19531	22566	0,3029	0,6971

Tabela 4 – Composições molares e temperaturas das amostras de vapor recolhidas ao longo do ensaio 1.

Ensaio 1					
Vapor					
Amostra	Tobs (°C)	Área		Fracção Molar	
		E	W	E	W
V1	77	1018033	159018	0,7627	0,2373
		1040900	162000	0,7634	0,2366
V2	79	1013798	179203	0,7396	0,2604
		1001539	176459	0,7403	0,2597
V3	79,5	998633	191900	0,7232	0,2768
		1007032	194390	0,7223	0,2777
V4	81	948929	208545	0,6956	0,3044
		960631	215473	0,6912	0,3088
V5	83	969376	229865	0,6792	0,3208
		1044217	246652	0,6801	0,3199
V7	85	34994	13240	0,5703	0,4297
		33335	11906	0,5843	0,4157

Tabela 5 – Composições molares e temperaturas das amostras de líquido recolhidas ao longo do ensaio 2.

Ensaio 2						
Líquido						
Amostra	Tobs (°C)	Tesperada (°C)	Área		Fracção Molar	
			E	W	E	W
T0	Ambiente		894841	323395	0,5815	0,4185
			899759	323826	0,5825	0,4175
L1	77,8	80,29	834817	472037	0,4703	0,5297
			828405	472848	0,4680	0,5320
L2	80	80,37	60265	25980	0,5381	0,4619
			55110	33604	0,4516	0,5484
L3	80,8	81,9	644037	793903	0,2894	0,7106
			648545	798763	0,2896	0,7104
L4	81	82,21	610937	857007	0,2636	0,7364
			609839	866373	0,2611	0,7389
L5	81	82,72	554912	972812	0,2226	0,7774
			557651	974664	0,2232	0,7768
L6	82	83,32	509158	1140624	0,1831	0,8169
			528430	1163360	0,1857	0,8143
L7	83	84,57	348839	1235470	0,1242	0,8758
			346262	1266623	0,1207	0,8793
Lextra	85,5	86,68	180148	1471455	0,0579	0,9421
			183345	1509842	0,0575	0,9425
RLF	97	88,56	35487	1788072	0,0099	0,9901
			30255	1796436	0,0084	0,9916
RLF2	100	88,59	23837	1732250	0,0069	0,9931
			19708	1722784	0,0057	0,9943
RLF3	100	88,62	15956	1724074	0,0046	0,9954
			18279	1732527	0,0053	0,9947
RLF4	98	88,56	17699	1737840	0,0051	0,9949
			17907	1711030	0,0052	0,9948

Tabela 6 – Composições molares e temperaturas das amostras de vapor recolhidas ao longo do ensaio 2.

Ensaio 2					
Vapor					
Amostra	T _{obs} (°C)	Área		Fracção Molar	
		E	W	E	W
V1	76,5	85067	28181	0,602	0,398
		65966	21687	0,604	0,396
V2	79,9	964364	242528	0,666	0,334
		964657	243559	0,665	0,335
V3	80,8	935230	263866	0,640	0,360
		935490	260770	0,643	0,357
V6	82,5	894841	323395	0,581	0,419
		899759	323826	0,582	0,418
RVF	87	850179	438764	0,493	0,507
		849887	432668	0,497	0,503

Tabela 7 – Composições molares e temperaturas das amostras de líquido recolhidas ao longo do ensaio 3.

Ensaio 3						
Líquido						
Amostra	T _{obs} (°C)	Tesperada (°C)	Área		Fracção Molar	
			E	W	E	W
T0	Ambiente	-	996856	103551	0,8286	0,1714
			989816	104673	0,8260	0,1740
L1	78	78,06	1110707	54858	0,9104	0,0896
			1130953	55650	0,9107	0,0893
L2	79	78,06	1106556	52685	0,9134	0,0866
			1073810	49904	0,9153	0,0847
L3	84	78,06	1105506	49574	0,9180	0,0820
			1102218	52557	0,9133	0,0867
L4	85,8	78,06	1174887	50248	0,9215	0,0785
			1163328	49388	0,9220	0,0780
L5	86	78,06	1169899	49415	0,9224	0,0776
			1136008	46310	0,9249	0,0751
L6	85	78,06	1005130	42352	0,9226	0,0774
			1167738	54036	0,9156	0,0844

Tabela 8 – Composições molares e temperaturas das amostras de vapor recolhidas ao longo do ensaio 3.

Ensaio 3					
Vapor					
Amostra	Tobs (°C)	Área		Fracção Molar	
		E	W	E	W
V1	78	1143070	56862	0,9099	0,0901
		1148241	57519	0,9093	0,0907
V2	79	1159367	58915	0,9081	0,0919
		1196629	58963	0,9106	0,0894
V3	84	1161322	56252	0,9120	0,0880
		1204659	54475	0,9174	0,0826
V4	85,5	1211606	57325	0,9139	0,0861
		1168966	51199	0,9198	0,0802
V7	82	54963	14456	0,6563	0,3437
		69584	13704	0,7183	0,2817

Tabela 9 – Composições molares e temperaturas das amostras de líquido recolhidas ao longo do ensaio 4.

Ensaio 4						
Líquido						
Amostra	Tobs (°C)	Tesperada (°C)	Área		Fracção Molar	
			A	E	A	E
T0	Ambiente		262019	923122	0,1217	0,8783
			266837	934475	0,1223	0,8777
L1	78,5	77,98	265340	987673	0,1159	0,8841
			255284	962095	0,1147	0,8853
L2	78	77,96	285130	989432	0,1233	0,8767
			234427	852815	0,1183	0,8817
L3	78	77,97	301612	974535	0,1313	0,8687
			277843	933514	0,1269	0,8731
L4	83,5	77,97	271783	871687	0,1321	0,8679
L5	88	77,99	303256,8	937858,2	0,1363	0,8637
L6	88,8	78,01	307880	874909	0,1466	0,8534
RL	84	77,99	261386	736419	0,1477	0,8523

Tabela 10 – Composições molares e temperaturas das amostras de vapor recolhidas ao longo do ensaio 4.

Ensaio 4					
Vapor					
Amostra	Tobs (°C)	Área		Fracção Molar	
		A	E	A	E
V1	77,8	249042	972489	0,1111	0,8889
		271128	1036936	0,1132	0,8868
V2	78	280306	1031892	0,1171	0,8829
		257496	970916	0,1146	0,8854
V3	78	244376	896186	0,1175	0,8825
		256703	927755	0,1190	0,8810
V4	85	292002	1027417	0,1218	0,8782
		238056	851074	0,1201	0,8799
V5	83	297843	994106	0,1276	0,8724

Tabela 11 – Composições molares e temperaturas das amostras de líquido recolhidas ao longo do ensaio 5.

Ensaio 5				
Líquido				
Amostra	Tobs (°C)	Tesperada (°C)	Área	
			A	E
T0	Ambiente		168426	886028
			229933	1078716
L1	78	77,95	234887	1058011
			216061	1043985
L2	78	77,97	178053	921733
			233501	1104546
L3	78,3	77,96	215353	1028370
			226527	1088025
L4	78	77,96	199772	974752
			220013	1094095
L5	82	77,96	271473	1088881
			236519	1101256
L6	83	77,96	231698	1093697
			236661	1034675
RLF	85	77,98	148028	810005

Tabela 12 – Composições molares e temperaturas das amostras de vapor recolhidas ao longo do ensaio 5.

Ensaio 5					
Vapor					
Amostra	Tobs (°C)	Área		Fracção Molar	
		A	E	A	E
V1	77,8	217255	1013837	0,0947	0,9053
		185645	891379	0,0923	0,9077
V2	78	200645	985373	0,0904	0,9096
		194239	892871	0,0960	0,9040
V3	78,3	204189	996968	0,0909	0,9091
		209962	997462	0,0932	0,9068
V4	78	182307	904631	0,0896	0,9104
		191086	968189	0,0879	0,9121
V5	81	200953	1010246	0,0885	0,9115
		194942	1004218	0,0866	0,9134
V6	84	4064	48198	0,0395	0,9605
		9417	53644	0,0789	0,9211
RVF	84	10855	112653	0,0449	0,9551
		11064	106359	0,0483	0,9517

Tabela 13 – Composições molares e temperaturas das amostras de líquido recolhidas ao longo do ensaio 6.

Ensaio 6						
Líquido						
Amostra	Tobs (°C)	Tesperada (°C)	Área		Fracção Molar	
			A	E	A	E
T0	Ambiente		105105	920144	0,0528	0,9472
			105719	921749	0,0530	0,9470
L1	77	78,03	104592	918589	0,0527	0,9473
			104538	919136	0,0526	0,9474
L2	76	78,02	108509	926277	0,0541	0,9459
L3	77,5	78,03	108021	920031	0,0542	0,9458
			107951	914664	0,0545	0,9455
L4	76	78,02	107237	917436	0,0540	0,9460
			106942	916256	0,0539	0,9461
L5	77,2	78,02	105321	921280	0,0529	0,9471
			105382	922194	0,0528	0,9472
RL6	76	78,07	82192	940606	0,0409	0,9591
			81884	941872	0,0407	0,9593

Tabela 14 – Composições molares e temperaturas das amostras de vapor recolhidas ao longo do ensaio 6.

Ensaio 6					
Vapor					
Amostra	Tobs (°C)	Área		Fracção Molar	
		A	E	A	E
V1	71	118206	911594	0,0595	0,9405
		118968	917442	0,0595	0,9405
V2	72	46062	6524	0,7751	0,2249
		113349	888879	0,0586	0,9414
V3	78,5	43542	6376	0,7692	0,2308
		40700	5936	0,7700	0,2300
V4	77	119493	911425	0,0601	0,9399
		118649	900553	0,0604	0,9396
V5	77,9	41172	4675	0,8113	0,1887
		38516	5485	0,7742	0,2258
RV6	76	37068	4675	0,7947	0,2053
		55141	5485	0,8307	0,1693

Tabela 15 – Composições molares e temperaturas das amostras de líquido recolhidas ao longo do ensaio 7.

Ensaio 7								
Líquido								
Amostra	Tobs (°C)	Tesperada (°C)	Área			Fracção Molar		
			A	E	W	A	E	W
T0	ambiente		150797	875890	39913	0,0715	0,8512	0,0772
			156979	879974	40759	0,0738	0,8479	0,0782
L5	88	78,23	120496	922722	31642	0,0563	0,8834	0,0603
			116589	908734	29256	0,0556	0,8875	0,0569
L6	88	78,26	111807	893178	35143	0,0536	0,8776	0,0688
			114903	921937	33553	0,0537	0,8824	0,0640

Tabela 16 – Composições molares e temperaturas das amostras de líquido recolhidas ao longo do ensaio 8.

Ensaio 8								
Líquido								
Amostra	Tobs (°C)	Tesperada (°C)	Área			Fracção Molar		
			A	E	W	A	E	W
T0	ambiente		123009	877054	36856	0,0594	0,8679	0,0726
			125146	902039	35887	0,0590	0,8719	0,0691
L5	87	78,2	93838	941712	30167	0,0437	0,8989	0,0573
			95504	940193	26971	0,0448	0,9036	0,0516
L6	87	78,89	0	24823	6834	0,0000	0,6459	0,3541
			0	18318	3341	0,0000	0,7335	0,2665

Tabela 17 – Composições molares e temperaturas das amostras de líquido recolhidas ao longo do ensaio 9.

Ensaio 9								
Líquido								
Amostra	Tobs (°C)	Tesperada (°C)	Área			Fracção Molar		
			A	E	W	A	E	W
T0	ambiente		71541	961464	41744	0,0324	0,8906	0,0770
			74192	956654	43856	0,0335	0,8856	0,0809
L5	88	78,26	80319	949153	57717	0,0355	0,8603	0,1042
			78578	946331	56892	0,0349	0,8619	0,1032
L6	87	78,44	0	14151	2641	0,0000	0,7290	0,2710
			0	12783	881	0,0000	0,8793	0,1207

Tabela 18 – Composições molares e temperaturas das amostras de líquido recolhidas ao longo do ensaio 10.

Ensaio 10								
Líquido								
Amostra	Tobs (°C)	Tesperada (°C)	Área			Fracção Molar		
			A	E	W	A	E	W
T0	Ambiente	78,14	71319	941061	15961	0,0345	0,9339	0,0315
			72685	949942	14342	0,0350	0,9368	0,0282
L1	77,5	78,15	70442	937568	16392	0,0342	0,9333	0,0325
			69773	932945	17487	0,0340	0,9312	0,0348
L2	77,8	78,15	71069	938112	16386	0,0345	0,9330	0,0325
			70111	936897	16829	0,0341	0,9326	0,0334
L3	77,8	78,15	69709	940086	17124	0,0338	0,9324	0,0338
			68794	937015	16483	0,0335	0,9338	0,0327
L4	78	78,15	66295	946620	18012	0,0319	0,9328	0,0353
			66760	937117	14671	0,0326	0,9381	0,0292
L5	78	78,14	61903	949161	16712	0,0298	0,9373	0,0329
			62348	941360	16870	0,0303	0,9363	0,0334
L6	84	78,15	47778	974567	14464	0,0227	0,9492	0,0281
			47969	964861	14861	0,0230	0,9479	0,0291
RL	88	78,16	32971	997685	12669	0,0155	0,9602	0,0243
			32682	998227	14066	0,0153	0,9578	0,0269

Tabela 19 – Composições molares e temperaturas das amostras de vapor recolhidas ao longo do ensaio 10.

Ensaio 10							
Vapor							
Amostra	Tobs (°C)	Área			Fracção Molar		
		A	E	W	A	E	W
V1	77,5	87881	919711	21735	0,0426	0,9143	0,0430
		88019	923696	20359	0,0427	0,9171	0,0403
V2	77,8	85441	924107	18517	0,0416	0,9216	0,0368
		85333	924681	18520	0,0415	0,9217	0,0368
V3	77,8	85015	923732	19439	0,0413	0,9201	0,0386
		84591	926472	18421	0,0411	0,9224	0,0365
V4	78	79109	928757	21245	0,0382	0,9198	0,0419
		79296	925820	20793	0,0385	0,9204	0,0412
V5	78	75720	933159	20379	0,0366	0,9233	0,0402
		76128	929570	20889	0,0369	0,9219	0,0413
V6	84	59275	987914	15395	0,0276	0,9431	0,0293
		59365	970509	17221	0,0280	0,9388	0,0332
RV	88	45608	986186	15911	0,0214	0,9481	0,0305
		45372	986625	14919	0,0213	0,9501	0,0286

Tabela 20 – Composições molares e temperaturas das amostras de líquido recolhidas ao longo do ensaio 11.

Ensaio 11								
Líquido								
Amostra	Tobs (°C)	Tesperada (°C)	Área			Fracção Molar		
			A	E	W	A	E	W
T0	ambiente		116557	1127441	114413	0,0403	0,7984	0,1614
			112036	1110906	110351	0,0395	0,8019	0,1586
L1	77	78,4	75610	919752	100251	0,0319	0,7954	0,1727
			75611	916837	94776	0,0323	0,8025	0,1652
L2	79,8	78,2	80600	1182879	51480	0,0297	0,8929	0,0774
			75388	1126536	56026	0,0289	0,8836	0,0875
L3	86	78,2	70977	1134166	59434	0,0269	0,8811	0,0920
			68237	1124252	58030	0,0262	0,8831	0,0908
L4	87,5	78,18	59866	1122623	57708	0,0231	0,8862	0,0907
			57903	1127123	56164	0,0223	0,8894	0,0883
L5	88,2	78,17	60621	1137600	57817	0,0231	0,8871	0,0898
			50733	1098110	58853	0,0200	0,8855	0,0945
RLF	89	78,13	28084	982612	46454	0,0126	0,9024	0,0850
			28121	982798	48083	0,0126	0,8998	0,0877

Tabela 21 – Composições molares e temperaturas das amostras de líquido recolhidas ao longo do ensaio 12.

Ensaio 12								
Líquido								
Amostra	Tobs (°C)	Tesperada (°C)	Área			Fracção Molar		
			A	E	W	A	E	W
T0	Ambiente		18296	987975	50971	0,0081	0,8995	0,0924
			18122	978237	53216	0,0081	0,8949	0,0970
L1	78	78,11	17899	991289	50164	0,0079	0,9012	0,0908
			17677	981303	50358	0,0079	0,9001	0,0920
L2	78	78,1	16875	982633	49227	0,0076	0,9024	0,0900
			16836	983713	50194	0,0075	0,9009	0,0916
L3	78	78,1	14959	987380	52789	0,0066	0,8978	0,0956
			14910	994773	53120	0,0066	0,8979	0,0955
L4	78	78,1	12226	999199	50459	0,0054	0,9037	0,0909
			12369	997094	50420	0,0055	0,9035	0,0910
L5	78	78,09	9004	1002888	51427	0,0040	0,9037	0,0923
			9535	1000928	52816	0,0042	0,9011	0,0947
L6	79	78,08	6137	1007856	51180	0,0027	0,9057	0,0916
			6115	1003355	48068	0,0027	0,9104	0,0869
L7	83,5	78,07	2450	1003116	43843	0,0011	0,9189	0,0800
			2410	1008911	43345	0,0011	0,9202	0,0787
RL	84	78,34	-	53226	8639	-	0,7557	0,2443
			-	64501	8775	-	0,7868	0,2132

Tabela 22 – Composições molares e temperaturas das amostras de vapor recolhidas ao longo do ensaio 12.

Ensaio 12							
Vapor							
Amostra	Tobs (°C)	Área			Fracção Molar		
		A	E	W	A	E	W
V1	78	29179	975769	58493	0,013	0,882	0,105
		29380	968985	58451	0,013	0,881	0,106
V2	78	7070	1005189	48048	0,003	0,910	0,087
		6431	996111	46994	0,003	0,911	0,086
V3	78	22102	986592	52272	0,010	0,896	0,095
		21777	985372	51435	0,010	0,897	0,093
V4	78	18002	988185	51224	0,008	0,899	0,093
		18079	979152	50929	0,008	0,899	0,093
V5	78	14487	991908	50265	0,006	0,902	0,091
		14842	981349	51133	0,007	0,900	0,093
V6	80	9784	987542	48674	0,004	0,907	0,089
		9584	998988	49506	0,004	0,906	0,089
RV	84	-	53161	10224	-	0,723	0,277
		-	55310	6755	-	0,804	0,196

Tabela 23 – Composições molares e temperaturas das amostras de líquido recolhidas ao longo do ensaio 13.

Ensaio 13								
Líquido								
Amostra	Tobs (°C)	Tesperada (°C)	Área			Fracção Molar		
			A	E	W	A	E	W
T0	Ambiente		21452	968240	67713	0,0094	0,8695	0,1211
			21446	961727	67197	0,0095	0,8695	0,1210
L1	78	78,47	0	46662	8974	0,0000	0,7231	0,2769
			0	33140	7847	0,0000	0,6795	0,3205
L2	78	78,11	16821	968339	72719	0,0073	0,8635	0,1291
			19019	969451	73481	0,0083	0,8617	0,1301
L3	78	78,12	16221	972703	79276	0,0070	0,8544	0,1387
			16599	970180	80422	0,0071	0,8522	0,1407
L4	78	78,11	12094	980194	75305	0,0052	0,8628	0,1320
			12060	980165	75136	0,0052	0,8631	0,1318
L5	78	78,15	8544	977311	98002	0,0035	0,8306	0,1659
			8638	970322	97226	0,0036	0,8306	0,1658
L6	79	78,11	5133	984417	86145	0,0022	0,8497	0,1481
			5715	981529	86064	0,0024	0,8493	0,1483
RL	84	78,09	4672	985667	76755	0,0020	0,8640	0,1340
			4497	981686	76546	0,0019	0,8639	0,1342
RLF	84	78,1	2942	979593	89175	0,0012	0,8455	0,1533
			2925	978053	88500	0,0012	0,8463	0,1525

Tabela 24 – Composições molares e temperaturas das amostras de vapor recolhidas ao longo do ensaio 13.

Ensaio 13							
Vapor							
Amostra	Tobs (°C)	Área			Fracção Molar		
		A	E	W	A	E	W
V1	78	0	966391	70495	0,0000	0,8732	0,1268
		0	968618	70390	0,0000	0,8736	0,1264
V2	78	27281	953077	80054	0,0118	0,8466	0,1416
		27761	956171	81281	0,0120	0,8450	0,1430
V3	78	26791	981270	71038	0,0115	0,8639	0,1246
		26357	954026	72083	0,0116	0,8591	0,1293
V4	78	20546	960961	79773	0,0089	0,8505	0,1406
		20306	61996	79099	0,0432	0,2702	0,6866
V5	78	13479	964763	85232	0,0058	0,8455	0,1488
		13651	968378	84673	0,0058	0,8467	0,1474
V6	80	7897	976314	75959	0,0034	0,8629	0,1337
		8342	990053	77113	0,0035	0,8626	0,1338
RV	84	5279	993706	82719	0,0022	0,8559	0,1419
		5794	991410	82286	0,0024	0,8561	0,1415

Anexo 3 Resultados de simulação das colunas de destilação

Coluna de Extracto

Etanol/Água

Tabela 1 – Resultados obtidos para as condições **EWs**.

rec_{LK}	94%					
rec_{HK}	45%					
P (atm)	1					
T (°C)	20					
F (kmol/h)	257					
Compostos	F	D	B			
E	0,80	0,89	0,30			
W	0,20	0,11	0,70			
T	20,0	78,0	81,7			
Qr	Qc	Rmin	R	Nmin	N	Nfeed
3,50	2,98	0,14	0,26	4106	8212	4255

Tabela 2 – Resultados obtidos para uma recuperação de 93%, relativamente a **EWs**.

rec_{LK}	93%					r1
rec_{HK}	45%					
P (atm)	1					
T (°C)	20					
F (kmol/h)	257					
Compostos	F	D	B			
E	0,80	0,89	0,34			
W	0,20	0,11	0,66			
T	20,00	78,04	81,33			
Qr	Qc	Rmin	R	Nmin	N	N_F
3,68	3,16	0,22	0,35	611	1221	647

Tabela 3 – Resultados obtidos para uma recuperação de 92%.

rec_{LK}	92%	r2				
rec_{HK}	45%					
P (atm)	1					
T (°C)	20					
F (kmol/h)	257					

Compostos	F	D	B			
E	0,80	0,89	0,37			
W	0,20	0,11	0,63			
T	20,00	78,04	81,02			

Qr	Qc	Rmin	R	Nmin	N	N_F
3,86	3,34	0,30	0,44	316	631	342

Tabela 4 – Resultados obtidos para uma recuperação de 90%.

rec_{LK}	90%	r3				
rec_{HK}	45%					
P (atm)	1					
T (°C)	20					
F (kmol/h)	257					

Compostos	F	D	B			
E	0,80	0,89	0,42			
W	0,20	0,11	0,58			
T	20,00	78,04	80,52			

Qr	Qc	Rmin	R	Nmin	N	N_F
4,17	3,65	0,44	0,61	150	300	169

Tabela 5 – Resultados da simulação para uma variação na temperatura de alimentação, relativamente a EWs.

rec_{LK}	94%	t1					
rec_{HK}	45%						
P (atm)	1						
T (°C)	78,2						
F (kmol/h)	257						
Compostos	F	D	B				
E	0,80	0,89	0,30				
W	0,20	0,11	0,70				
T	20,00	78,04	81,69				
Qr	Qc	Qp	Rmin	R	Nmin	N	N _F
3,68	3,16	1,71	0,51	0,68	4106	8212	4593

Tabela 6 – Resultados da simulação para uma pressão de operação da coluna de 0,3 atm.

rec_{LK}	94%	p1					
rec_{HK}	45%						
P (atm)	0,3						
T (°C)	20						
F (kmol/h)	257						
Compostos	F	D	B				
E	0,80	0,89	0,30				
W	0,20	0,11	0,70				
T	20	50,48	53,82				
Qr	Qc	Rmin	R	Nmin	N	N _F	
3,35	3,08	0,11	0,25	21	42	22	

Tabela 7 – Resultados da simulação para uma pressão de operação da coluna de 2 atm.

rec_{LK}	75%	p2
rec_{HK}	45%	
P (atm)	2	
T (°C)	20	
F (kmol/h)	257	

Compostos	F	D	B
E	0,80	0,87	0,65
W	0,20	0,13	0,35
T	20	96,59	97,35

Qr	Qc	Rmin	R	Nmin	N	N _F
5,72	5,03	1,42	1,69	580	1160	806

Tabela 8 – Resultados da simulação rigorosa para as condições **EW_r**.

N	57
N_F	37
P (atm)	1
T (°C)	20
F (kmol/h)	257

Compostos	F	D	B
E	0,80	0,86	0,02
W	0,20	0,14	0,98
T	20	78,06	96,69

Qc (MW)	7,44
D(kmol/h)	238
L₀(kmol/h)	443
R	1,86

Qr (MW)	7,97
B(kmol/h)	19
V_s(kmol/h)	691
R'	35,86

D (m)	2,10
--------------	------

Etanol/Água/Acetal

Tabela 9 – Resultados da simulação da coluna EWAr (X1).

N	23		
N _F	18		
P (atm)	1		
T (°C)	20		
F (kmol/h)	257		
Compostos	F	D	B
E	0,80	0,83	0,00
A	0,01	0,01	0,00
W	0,19	0,16	1,00
T	20	78,30	100,02
Qc (MW)	7,6		
D(kmol/h)	248		
L ₀ (kmol/h)	446		
R	1,8		
Qr (MW)	8,13		
B(kmol/h)	9		
V _s (kmol/h)	717		
R'	77,27		
D (m)	2,10		

Influência do caudal e da composição da alimentação

Tabela 10 – Resultados da simulação das condições X3.

N	23		
N _F	18		
P (atm)	1		
T (°C)	20		
F (kmol/h)	257		
Compostos	F	D	B
E	0,75	0,80	0,00
A	0,01	0,01	0,00
W	0,24	0,19	1,00
T	20	78,24	100,02
Qc (MW)	6,53		
D(kmol/h)	238		
L ₀ (kmol/h)	404		
R	1,8		
Qr (MW)	7,05		
B(kmol/h)	19		
V _s (kmol/h)	622		
R'	35,13		
D (m)	1,85		

Tabela 11 – Resultados da simulação das condições X2.

N	23		
N_F	18		
P (atm)	1		
T (°C)	20		
F (kmol/h)	257		
Compostos	F	D	B
E	0,77	0,780	0,000
A	0,02	0,020	0,000
W	0,21	0,200	1,000
T	20	78,40	100,02
Qc (MW)	8,65		
D(kmol/h)	254		
L₀(kmol/h)	532		
R	2,1		
Qr (MW)	9,18		
B(kmol/h)	3		
V_s(kmol/h)	810		
R'	245,9		
D (m)	2,14		

Tabela 12 – Resultados da simulação das condições X4/EWr otimizada.

N	57		
N_F	37		
P (atm)	1		
T (°C)	20		
F (kmol/h)	257		
Compostos	F	D	B
E	0,80	0,86	0,01
W	0,20	0,14	0,99
T	20	78,06	96,69
Qc (MW)	7,43		
D(kmol/h)	238		
L₀(kmol/h)	441		
R	1,86		
Qr (MW)	7,95		
B(kmol/h)	19		
V_s(kmol/h)	690		
R'	35,86		

Tabela 13 – Resultados da simulação das condições X5otimizada.

N	57		
N_F	37		
P (atm)	1		
T (°C)	20		
F (kmol/h)	214		
Compostos	F	D	B
E	0,75	0,81	0,01
W	0,25	0,19	0,99
T	20	78,15	96,69
Q_c (MW)	3,8		
D(kmol/h)	238		
L₀(kmol/h)	108		
R	0,454		
Q_r (MW)	4,31		
B(kmol/h)	19		
V_s(kmol/h)	330		
R'	19,38		
D (m)	1,51		

Coluna de Refinado

Etanol/Acetal

Tabela 14 – Resultados da simulação EAs.

rec_{LK}	99%					
rec_{HK}	1%					
P (atm)	1					
T (°C)	20					
F (kmol/h)	111					
Compostos	F	D	B			
E	0,45	0,89	0,01			
A	0,55	0,11	0,99			
T	20,00	77,95	102,09			
Q_r	Q_c	R_{min}	R	N_{min}	N	N_{feed}
1,64	1,24	0,88	1,10	248	495	375

Tabela 15 – Resultados da simulação Rec1.

rec_{LK}	90%	Rec1				
rec_{HK}	1%					
P (atm)	1					
T (°C)	20					
F (kmol/h)	111					

Compostos	F	D	B			
E	0,45	0,88	0,08			
A	0,55	0,12	0,92			
T	20,00	77,95	93,88			

Qr	Qc	Rmin	R	Nmin	N	N _F
1,56	1,18	0,95	1,17	56	112	100

Tabela 16 – Simulação obtida para as condições P1.

rec_{LK}	90%	P1				
rec_{HK}	1%					
P (atm)	0,3					
T (°C)	20					
F (kmol/h)	111					

Compostos	F	D	B			
E	0,45	0,82	0,01			
A	0,55	0,18	0,99			
T	20,00	49,75	66,70			

Qr	Qc	Rmin	R	Nmin	N	N _F
1,44	1,23	0,65	0,84	112	223	152

Tabela 17 – Resultados da simulação correspondes a uma pressão P2.

rec_{LK}	90%	P2				
rec_{HK}	1%					
P (atm)	3					
T (°C)	20					
F (kmol/h)	111					

Compostos	F	D	B
E	0,45	0,8901	0,01
A	0,55	0,1099	0,99
T	20,00		

Qr	Qc	Rmin	R	Nmin	N	N _F
1,69	1,04	0,68	0,88	20	39	28

Tabela 18 – Resultados da simulação para o caso T1

ec_{LK}	94%	T1					
rec_{HK}	45%						
P (atm)	1						
T (°C)	80,99						
F (kmol/h)	111						

Compostos	F	D	B
E	0,45	0,89	0,01
A	0,55	0,11	0,99
T	20,00	78,04	81,69

Qr	Qc	Qp	Rmin	R	Nmin	N	N _F
1,43	1,39	0,36	1,11	1,35	247,105	494,209	376,13

Tabela 19 – Resultados da simulação EAr.

N	48
N_F	44
P (atm)	1
T (°C)	20
F (kmol/h)	111

Compostos	F	D	B
E	0,45	0,8900	0,0100
A	0,55	0,1100	0,9900
T	20	77,95	101,95

Q_c (MW)	2,13
D(kmol/h)	56
L₀(kmol/h)	145
R	2,6

Q_r (MW)	2,54
B(kmol/h)	56
V_s(kmol/h)	256
R'	4,60

D (m)	1,64
--------------	------

Etanol/ Acetal Água**Tabela 20** – Resultados da simulação EAWs.

rec_{LK}	99%
rec_{HK}	1%
P (atm)	1
T (°C)	20
F (kmol/h)	111

Compostos	F	D	B
E	0,400	0,862	0,001
A	0,540	0,012	0,997
W	0,060	0,127	0,002
T	20	78,15	103,17

Q_r	Q_c	R_{min}	R	N_{min}	N	N_{feed}
3,50	2,98	1,07	1,33	16,0	32	22

Tabela 21 – Resultados da simulação para o caso P1.

rec_{LK}	90%	P1				
rec_{HK}	1%					
P (atm)	0,3					
T (°C)	20					
F (kmol/h)	111					
Compostos	F	D	B			
E	0,40	0,87	0,00			
A	0,54	0,01	0,98			
W	0,1	0,1	0,01			
T	20,00	50,55	67,18			
Qr	Qc	Rmin	R	Nmin	N	N_F
1,62	1,42	1,42	1,72	19	38	28

Tabela 22 – Resultados da simulação para o caso P2.

rec_{LK}	90%	P2				
rec_{HK}	1%					
P (atm)	3					
T (°C)	20					
F (kmol/h)	111					
Compostos	F	D	B			
E	0,40	0,86	0,00			
A	0,54	0,01	1,00			
W	0,1	0,1	0,00			
T	20,00					
Qr	Qc	Rmin	R	Nmin	N	N_F
1,63	1,04	0,94	1,18	16	31	21

Tabela 23 – Resultados da simulação para o caso EAWr (R1).

N	28		
N_F	18		
P (atm)	1		
T (°C)	20		
F (kmol/h)	111		
Compostos	F	D	B
E	0,40	0,79	0,00
A	0,54	0,09	1,00
W	0,06	0,12	0,00
T	20	78,65	78,65
Qc (MW)	1,61		
D(kmol/h)	56		
L₀(kmol/h)	92		
R	1,6		
Qr (MW)	2,01		
B(kmol/h)	56		
V_s(kmol/h)	212		
R'	3,9		
D (m)	1,50		

Tabela 24 – Resultados da simulação R2.

N	28		
N_F	18		
P (atm)	1		
T (°C)	20		
F (kmol/h)	111		
Compostos	F	D	B
E	0,43	0,79	0,00
A	0,54	0,16	1,00
W	0,03	0,06	0,00
T	20	78,50	103,46
Qc (MW)	1,25		
D(kmol/h)	60		
L₀(kmol/h)	56		
R	0,927		
Qr (MW)	1,65		
B(kmol/h)	51		
V_s(kmol/h)	173		
R'	3,4		
D (m)	1,35		

Tabela 25 – Resultados da simulação R3.

N	28		
NF	18		
P (atm)	1		
T (°C)	20		
F (kmol/h)	111		
Compostos	F	D	B
E	0,44	0,79	0,00
A	0,54	0,17	1,00
W	0,02	0,04	0,00
T	20	78,39	103,46
Qc (MW)	1,16		
D(kmol/h)	62		
L0(kmol/h)	47		
R	0,761		
Qr (MW)	1,56		
B(kmol/h)	49		
Vs(kmol/h)	164		
R'	3,3		
D (m)	1,31		

Tabela 26 – Resultados da simulação R4.

N	28		
N_F	18		
P (atm)	1		
T (°C)	20		
F (kmol/h)	111		
Compostos	F	D	B
E	0,43	0,79	0,00
A	0,50	0,08	1,00
W	0,07	0,13	0,00
T	20	78,64	103,46
Qc (MW)	1,81		
D(kmol/h)	54		
L₀(kmol/h)	96		
R	1,751		
Qr (MW)	2,21		
B(kmol/h)	56		
V_s(kmol/h)	209		
R'	1,6		
D (m)	1,57		

Tabela 27 – Resultados da simulação R5.

N	28		
N_F	18		
P (atm)	1		
T (°C)	20		
F (kmol/h)	111		
Compostos	F	D	B
E	0,50	0,79	0,00
A	0,44	0,12	1,00
W	0,06	0,09	0,00
T	20	78,63	103,46
Q_c (MW)	1,72		
D(kmol/h)	70		
L₀(kmol/h)	89		
R	1,262		
Q_r (MW)	2,09		
B(kmol/h)	41		
V_s(kmol/h)	219		
R'	5,4		
D (m)	1,53		

Tabela 28 – Resultados da simulação R6.

N	48		
N_F	44		
P (atm)	1		
T (°C)	20		
F (kmol/h)	111		
Compostos	F	D	B
E	0,45	0,8900	0,0100
A	0,55	0,1100	0,9900
T	20	77,95	101,95
Q_c (MW)	2,12		
D(kmol/h)	56		
L₀(kmol/h)	145		
R	2,6		
Q_r (MW)	2,52		
B(kmol/h)	56		
V_s(kmol/h)	256		
R'	4,60		
D (m)	1,64		

Anexo 4 Dimensionamento dos equipamentos e cálculo de utilidades

extracto, para diferentes composições.

Parâmetros	X1	X3	X2	X6	X4	X5
N		23			57	
D	2,01	1,85	2,14	1,94	2,10	1,91
H/D	11,3	12,2	10,6	11,7	23,0	25,2
N _{real}		29			72	
H		22,7			48,2	
h		16,7			42,2	
condensador						
DT _H	48,2	48,2	48,4	48,1	48,1	48,1
DT _C	38,2	38,2	38,4	38,1	33,1	33,1
A (m ²)	207,9	178,5	235,6	192,5	218,1	181,9
Wc (kg/h)	4,4E+05	3,7E+05	5,0E+05	4,0E+05	4,3E+05	3,6E+05
reebulidor						
DT _H	50	50	50	50	50	50
DT _C	45	45	45	45	45	45
A (m ²)	142,7	123,8	161,1	132,8	139,7	116,5
Wr (kg/h)	1,1E+11	9,7E+10	1,3E+11	1,0E+11	1,1E+11	9,2E+10

Tabela 2 – Resultados obtidos no dimensionamento das colunas de destilação e dos permutadores de calor das correntes de extracto, para diferentes caudais.

Parâmetros	Xa	Xb	Xc	Xd
N	57	57	57	57
D	2,27	1,575	1,38	1,51
H/D	21,2	30,6	34,9	31,8
N _{real}	71	71,3	71,3	71,3
H	48,15	48,15	48,15	48,15
h	42,15	42,15	42,15	42,15
condensador				
DT _H	48,06	48,15	48,15	48,15
DT _C	33,06	33,15	33,15	33,15
A (m ²)	254,7	127,8	92,7	111,2
Wc (kg/h)	5,0E+05	2,5E+05	1,8E+05	2,2E+05
reebulidor				
DT _H	50	50	50	50
DT _C	45	45	45	45
A (m ²)	163,1	87,1	63,0	75,6
Wr (kg/h)	1,3E+11	6,9E+10	5,0E+10	6,0E+10

Tabela 3 – Resultados obtidos no dimensionamento das colunas de destilação e dos permutadores de calor das correntes de refinado, para diferentes composições

Parâmetros	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
N			28			48	
D	1,50	1,35	1,31	1,57	1,53	1,64	1,16
H/D	17,6	19,5	20,1	16,8	17,3	25,3	35,5
N _{real}			35			60	
H			26,4			41,4	
h			20,4			35,4	
condensador							
DT _H	30	30	30	30	30	50	50
DT _C	25	25	25	25	25	45	45
A (m ²)	61,2	50,0	47,3	67,0	63,5	44,3	22,9
Wc (kg/h)	1,1E+09	8,6E+08	8,0E+08	1,2E+09	1,2E+09	1,2E+05	5,1E+04
reebulidor							
DT _H	30	30	30	30	30	50	50
DT _C	25	25	25	25	25	45	45
A (m ²)	61,2	50,0	47,3	67,0	63,5	44,3	22,9
Wr (kg/h)	2,8E+10	2,3E+10	2,2E+10	3,0E+10	2,9E+10	3,5E+10	1,8E+10

Tabela 4 – Resultados obtidos no dimensionamento das colunas de destilação e dos permutadores de calor das correntes de refinado, para diferentes caudais.

Parâmetros	Ra	Rb	Rc	Rd
N	48	48	48	48
D	1,48	1,774	1,26	1,06
H/D	27,9	23,3	32,8	39,1
N _{real}	60	60,0	60,0	60,0
H	41,4	41,4	41,4	41,4
h	35,4	35,4	35,4	35,4
condensador				
DT _H	47,95	47,95	48,16	48,16
DT _C	32,95	32,95	33,16	33,16
A (m ²)	51,9	72,7	30,5	21,8
Wc (kg/h)	1,0E+05	1,4E+05	6,0E+04	4,3E+04
reebulidor				
DT _H	50	50	50	50
DT _C	45	45	45	45
A (m ²)	36,9	51,6	26,8	19,1
Wr (kg/h)	2,9E+10	4,1E+10	2,1E+10	1,5E+10

Anexo 5 Modelo de simulação aproximado (DSTWU)

DSTWU

DSTWU performs a Winn-Underwood-Gilliland shortcut design calculation for a single-feed, two-product distillation column, with a partial or total condenser. For the specified recovery of the light and heavy key components, DSTWU estimates the minimum for either:

- Reflux ratio
- Number of theoretical stages

DSTWU estimates one of the following requirements:

- Reflux ratio given the number of theoretical stages
- Number of theoretical stages given the reflux ratio

DSTWU also estimates:

- Optimum feed stage location
- Condenser and reboiler duties

DSTWU can produce tables and plots of reflux ratio versus number of stages.

DSTWU Reference

DSTWU performs shortcut design calculations for single-feed, two-product distillation columns with a partial or total condenser.

DSTWU assumes constant molal overflow and constant relative volatilities.

DSTWU uses this method/correlation	To estimate
Winn	Minimum number of stages
Underwood	Minimum reflux ratio
Gilliland	Required reflux ratio for a specified number of stages or the required number of stages for a specified reflux ratio

For the specified recovery of light and heavy key components, DSTWU estimates:

- Minimum reflux ratio
- Minimum number of theoretical stages

DSTWU then estimates one of the following:

- Required reflux ratio for the specified number of theoretical stages
- Required number of theoretical stages for the specified reflux ratio

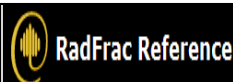
DSTWU also estimates the optimum feed stage location and the condenser and reboiler duties. DSTWU can produce tables and plots of reflux ratio versus number of stages.

Use the following forms to enter specifications and view results for DSTWU:

Use this form	To do this
Input	Specify configuration and calculation options, block-specific report options, flash convergence parameters, valid phases, and DSTWU convergence parameters
BlockOptions	Override global values for physical properties, simulation options, diagnostic message levels, and report options for this block
Results	View summary results, material and energy balance results, and reflux ratio profile

Figura 1 – Descrição do modelo de simulação DSTWU, obtida através no simulador Aspen Plus®.

Anexo 6 Modelo de simulação rigoroso (RadFrac)



RadFrac is a rigorous model for simulating all types of multistage vapor-liquid fractionation operations. These operations include:

- Ordinary distillation
- Absorption
- Reboiled absorption
- Stripping
- Reboiled stripping
- Extractive and azeotropic distillation

RadFrac is suitable for:

- Two-phase systems
- Three-phase systems (only in equilibrium mode)
- Narrow and wide-boiling systems
- Systems exhibiting strong liquid phase nonideality

RadFrac can detect and handle a free-water phase or other second liquid phase anywhere in the column. RadFrac can handle solids on every stage.

RadFrac can handle pumparounds leaving any stage and returning to the same stage or to a different stage.

RadFrac can model columns in which chemical reactions are occurring. Reactions can have fixed conversions, or they can be:

- Equilibrium
- Rate-controlled
- Electrolytic

RadFrac (in equilibrium mode) can also model columns in which two liquid phases and chemical reactions occur simultaneously, using different reaction kinetics for the two liquid phases. In addition, RadFrac (in equilibrium mode) can model salt precipitation.

In equilibrium mode, RadFrac assumes equilibrium stages, but you can specify either Murphree or vaporization efficiencies. You can manipulate Murphree efficiencies to match plant performance. In rate-based mode, RadFrac uses rate-based non-equilibrium calculations to model actual tray and packed columns, based on the underlying mass and heat transfer processes, and does not use empirical factors such as efficiencies and the Height Equivalent to a Theoretical Plate (HETP).

You can use RadFrac to size and rate columns consisting of trays and/or packings. RadFrac can model both random and structured packings.

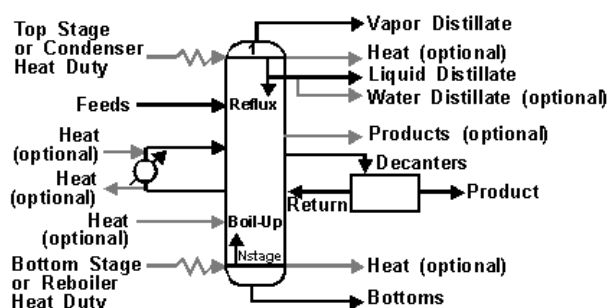


Figura 1 – Descrição do modelo de simulação RadFrac, obtida através no simulador Aspen Plus®.

Anexo 7 Método de contribuição de grupos UNIFAC

The UNIFAC model calculates liquid activity coefficients for the following property methods: UNIFAC, UNIF-HOC, and UNIF-LL. Because the UNIFAC model is a group-contribution model, it is predictive. All published group parameters and group binary parameters are stored in the Aspen Physical Property System.

The equation for the original UNIFAC liquid activity coefficient model is made up of a combinatorial and residual term:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{Z}{2} \left[\ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right]$$

Where the molecular volume and surface fractions are:

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad \text{and} \quad \theta_i = \frac{x_i \frac{Z}{2} q_i}{\sum_j x_j \frac{Z}{2} q_j}$$

Where nc is the number of components in the mixture. The coordination number z is set to 10. The parameters r_i and q_i are calculated from the group volume and area parameters:

$$r_i = \sum_k^{ng} v_{ki} R_k \quad \text{and} \quad q_i = \sum_k^{ng} v_{ki} Q_k$$

Where v_{ki} is the number of groups of type k in molecule i , and ng is the number of groups in the mixture.

The residual term is:

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k^{ng} v_{ki} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i]$$

Γ_k is the activity coefficient of a group at mixture composition, and Γ_k^i is the activity coefficient of group k in a mixture of groups corresponding to pure i . The parameters Γ_k and Γ_k^i are defined by:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \sum_m^{ng} \theta_m \tau_{mk} - \sum_m^{ng} \left(\frac{\theta_m \tau_{km}}{\sum_n^{ng} \theta_n \tau_{nm}} \right) \right)$$

With:

$$\theta_k = \frac{X_k \frac{Z}{2} Q_k}{\sum_m^{ng} X_m \frac{Z}{2} Q_m}$$

And:

$$\tau_{nm} = e^{-b_{nm}/T}$$

The parameter X_k is the group mole fraction of group k in the liquid:

$$X_k = \frac{\sum_j^{nc} v_{kj} X_j}{\sum_j^{nc} \sum_m^{ng} v_{mj} X_j}$$

Parameter Name/Element	Symbol	Default	MDS	Lower Limit	Upper Limit	Units
UFGRP	$(v_{ki} v_{mi} \dots)$	—	—	—	—	—
GMUFQ	Q_k	—	—	—	—	—
GMUFR	R_k	—	—	—	—	—
GMUFB	b_{nm}	—	—	—	—	TEMPERATURE

The parameter UFGRP stores the UNIFAC functional group number and number of occurrences of each group. UFGRP is stored in the Aspen Physical Property System pure component databank for most components. For nondatabank components, enter UFGRP on the Properties Molecular Structure Functional Group sheet. See [Physical Property Data, Chapter 3](#), for a list of the UNIFAC functional groups.

References

Aa. Fredenslund, J. Gmehling and P. Rasmussen, "Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC," (Amsterdam: Elsevier, 1977).

Aa. Fredenslund, R.L. Jones and J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, Vol. 21, (1975), p. 1086.

H.K. Hansen, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund, M. Schiller, and J. Gmehling, "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5 Revision and Extension", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 30, (1991), pp. 2352-2355.

Modelo UNIFAC DMD

The UNIFAC modification by Gmehling and coworkers (Weidlich and Gmehling, 1987; Gmehling et al., 1993), is slightly different in the combinatorial part. It is otherwise unchanged compared to the original UNIFAC:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\Phi_i'}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right)$$

With:

$$\frac{\Phi_i'}{x_i} = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}}$$

The temperature dependency of the interaction parameters is:

$$a_{mn} = a_{mn,1} + a_{mn,2}T + a_{mn,3}T^2$$

Parameter Name/Element	Symbol	Default	MDS	Lower Limit	Upper Limit	Units
UFGPRD	$(kV_k mV_{mi} \dots)$	—	—	—	—	—
GMUFDQ	Q_k	—	—	—	—	—
GMUFR	R_k	—	—	—	—	—
UNIFDM/1	$a_{m,1}$	0	—	—	—	TEMPERATURE
UNIFDM/2	$a_{m,2}$	0	—	—	—	TEMPERATURE
UNIFDM/3	$a_{m,3}$	0	—	—	—	TEMPERATURE

From J. Gmehling, J. Li, and M. Schiller, Ind. Eng. Chem. Res. 32, (1993), pp. 178-193.

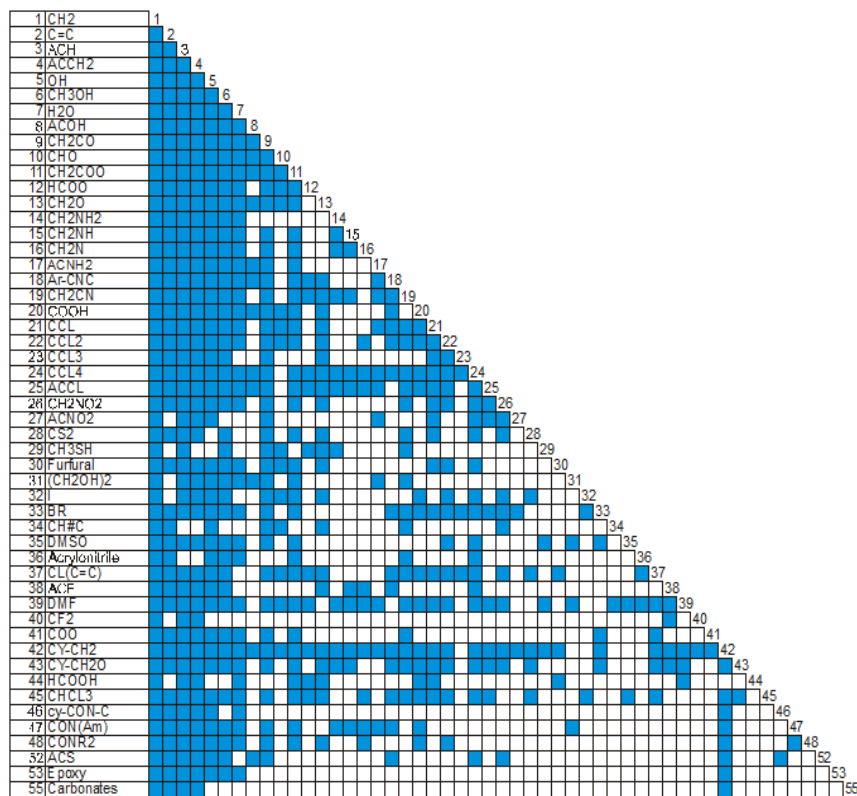


Figura 1 – Matriz de parâmetros do modelo UNIFAC DMD, de acordo com a base de dados do simulador utilizado.